

10/520823

2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

REC PCT/PTO 07 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年1 月15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004898 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/89, 23/68, 23/58, B01D 53/94 特願 2002-299553
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008439 特願 2002-299555
 (22) 国際出願日: 2003 年7 月3 日 (03.07.2003) 特願 2002-364616
 (25) 国際出願の言語: 日本語 特願 2002-370475
 (26) 国際公開の言語: 日本語 特願 2002-370476
 (30) 優先権データ:
 特願 2002-200590 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) JP
 特願 2002-200591 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) JP
 特願 2002-200592 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) JP
 特願 2002-299552 2002 年10 月11 日 (11.10.2002) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 ダイハツ町 1 番 1 号 Osaka (JP). 株式会社 キャタラー (CATALER)

[続葉有]

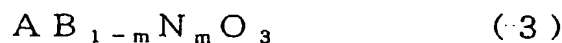
(54) Title: CATALYST FOR CLARIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

(57) Abstract: A catalyst for clarifying an exhaust gas, which comprises a noble metal, a perovskite type composite oxide represented by the following general formula (3): $AB_{1-m}N_mO_3$ (3), wherein A represents at least one element selected from among rare earth elements and alkaline earth metals, B represents at least one element selected from among transition elements exclusive of rare earth elements and noble metals and Al, N represents a noble metal, and m represents an atomic ratio for N with the proviso that $0 < m < 0.5$, and θ -alumina and/or α -alumina. The catalyst is capable of retaining its catalytic performance capabilities at a high level over a long period of time and achieving excellent exhaust gas clarification performance, even under an elevated temperature atmosphere.

(57) 要約:

高温雰囲気下においても、触媒性能を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供するために、排ガス浄化用触媒に、貴金属と、下記一般式 (3) で表されるペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび/または α アルミナとを含ませる。



(式中、A は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、希土類元素および貴金属を除く遷移元素および A から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、N は、貴金属を示し、m は、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲の N の原子割合を示す。)

WO 2004/004898 A1



CORPORATION) [JP/JP]; 〒437-1492 静岡県 小笠郡 大東町 千浜 7800番地 Shizuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 丹功 (TAN, Isao) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 上西 真里 (UENISHI, Mari) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 梶田 伸彦 (KAJITA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 谷口 昌司 (TANIGUCHI, Masashi) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 佐藤 容規 (SATO, Yasunori) [JP/JP]; 〒437-1492 静岡県 小笠郡 大東町 千浜 7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 成田 慶一 (NARITA, Keiichi) [JP/JP]; 〒437-1492 静岡県 小笠郡 大東町 千浜 7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 佐藤 伸 (SATO, Noboru) [JP/JP]; 〒437-1492 静岡県 小笠郡 大東町 千浜 7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区 瓦町 4丁目8番5号 瓦町NKビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス浄化用触媒

5 技術分野

本発明は、排ガス浄化用触媒、詳しくは、排ガス浄化用触媒として用いられるペロブスカイト型複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

- 10 現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を同時に浄化できる三元触媒として、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属が担持されているペロブスカイト型複合酸化物が知られている。このようなペロブスカイト型複合酸化物は、一般式ABO₃で表され、担持される貴金属の触媒活性を良好に発現させることができる。

しかし、このようなペロブスカイト型複合酸化物は、高温雰囲気下では、粒成長して比表面積が小さくなるため、自動車用の排ガス浄化用触媒のように、空間速度が高い使用環境下においては、排ガス成分との接触時間が短くなり、触媒性能が著しく低下する。

- 20 そのため、ペロブスカイト型複合酸化物を、Ce（セリウム）やZr（ジルコニウム）を含む耐熱性複合酸化物に担持させることにより、耐熱性を高めることが各種提案されている（例えば、特開平5-31367号公報、特開平5-220395号公報、特開平5-253484号公報、特開平6-210175号公報、特開平7-68175号公報、特開平7-80311号公報参照。）。
25

しかし、上記したCeやZrを含む耐熱性複合酸化物に、ペロブスカイト型複合酸化物を担持させても、やはり、900℃～1000℃を超える高温

雰囲気になると、触媒性能が著しく低下する。

発明の開示

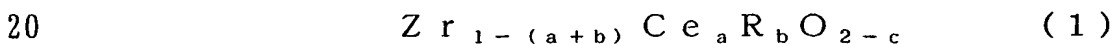
本発明の目的は、高温雰囲気下においても、触媒性能を、長期にわたって
5 高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することの
できる、排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の排ガス用浄化触媒は、貴金属と、ペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいることを特徴としている。

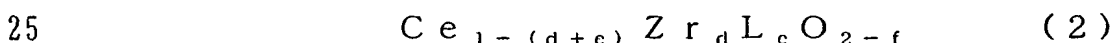
10 また、本発明においては、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいることが好ましい。

また、本発明においては、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持されていることが好ましい。

15 また、本発明においては、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式（１）で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式（２）で表されるセリア系複合酸化物、 $SrZrO_3$ および $LaAlO_3$ からなる群から選ばれる少なくとも１種の耐熱性酸化物に担持されていることも好ましい。



（式中、Rはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、aが、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ のCeの原子割合を示し、bが、 $0 \leq b \leq 0.55$ のRの原子割合を示し、 $1-(a+b)$ が、 $0.35 \leq 1-(a+b) \leq 0.9$ のZrの原子割合を示し、cは、酸素欠陥量を示す。）



（式中、Lはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、dが、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ のZrの原子割合を示し、eが、 $0 \leq e \leq 0.$

2 の L の原子割合を示し、 $1 - (d + e)$ が、 $0.3 \leq 1 - (d + e) \leq 0.8$ の Ce の原子割合を示し、 f は、酸素欠陥量を示す。)

また、本発明においては、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナ、または、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物は、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の製造において、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶生成させる以前の結晶前組成物に、 θ アルミナおよび／または α アルミナ、または、耐熱性酸化物を配合することにより、得られることが好ましい。

また、このように担持される場合には、さらに、下記一般式 (1) で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式 (2) で表されるセリア系複合酸化物、 θ アルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の耐熱性酸化物が、混合されていることが好ましい。



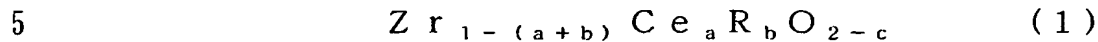
(式中、R はアルカリ土類金属および／または Ce を除く希土類元素を示し、 a が、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ の Ce の原子割合を示し、 b が、 $0 \leq b \leq 0.55$ の R の原子割合を示し、 $1 - (a + b)$ が、 $0.35 \leq 1 - (a + b) \leq 0.9$ の Zr の原子割合を示し、 c は、酸素欠陥量を示す。)



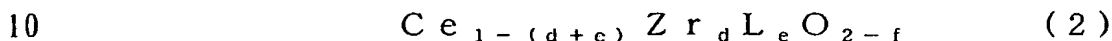
(式中、L はアルカリ土類金属および／または Ce を除く希土類元素を示し、 d が、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ の Zr の原子割合を示し、 e が、 $0 \leq e \leq 0.2$ の L の原子割合を示し、 $1 - (d + e)$ が、 $0.3 \leq 1 - (d + e) \leq 0.8$ の Ce の原子割合を示し、 f は、酸素欠陥量を示す。)

また、本発明においては、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナと混合されていることも好ましい。

また、このように混合される場合には、さらに、下記一般式（１）で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式（２）で表されるセリア系複合酸化物、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも１種の耐熱性酸化物が、混合されていることが好ましい。

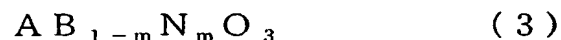


（式中、Rはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、aが、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ のCeの原子割合を示し、bが、 $0 \leq b \leq 0.55$ のRの原子割合を示し、 $1-(a+b)$ が、 $0.35 \leq 1-(a+b) \leq 0.9$ のZrの原子割合を示し、cは、酸素欠陥量を示す。）



（式中、Lはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、dが、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ のZrの原子割合を示し、eが、 $0 \leq e \leq 0.2$ のLの原子割合を示し、 $1-(d+e)$ が、 $0.3 \leq 1-(d+e) \leq 0.8$ のCeの原子割合を示し、fは、酸素欠陥量を示す。）

また、本発明においては、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、一般式（３）で表されることが好ましい。

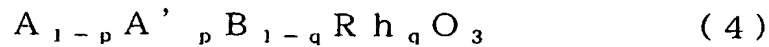


（式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。）

また、前記一般式（３）中のNが、Rh、PdおよびPtからなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

また、前記一般式（３）で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式（４）で表されるRh含有ペロブスカイト型複合酸化物、下記一般式（５）で表されるPd含有ペロブスカイト型複合酸化物および下記一般式（６）で表されるPt含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる群から選ばれ

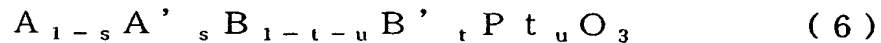
る少なくとも1種であることが好ましい。



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
A'は、Ceおよび/またはPrを示し、Bは、Fe、Mn、Alから選
5 ばれる少なくとも1種の元素を示し、pは、 $0 \leq p < 0.5$ の数値範囲のA'
の原子割合を示し、qは、 $0 < q \leq 0.8$ の数値範囲のRhの原子割合を示
す。)

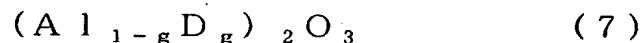


(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
10 Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、rは、
 $0 < r < 0.5$ の数値範囲のPdの原子割合を示す。)



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
A'は、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素
15 を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
B'は、Rh、Ruから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、sは、 $0 < s \leq 0.5$ の数値範囲のA'の原子割合を示し、tは、 $0 \leq t < 0.5$ の数値範囲のB'の原子割合を示し、uは、 $0 < u \leq 0.5$ の数値範囲のPtの原子割合を示す。)

20 また、本発明においては、 θ アルミナおよび/または α アルミナが、下記一般式(7)で表されることが好ましい。



(式中、Dは、Laおよび/またはBaを示し、gは、 $0 \leq g \leq 0.5$ のDの原子割合を示す。)

25 また、本発明においては、前記ジルコニア系複合酸化物が、Ptおよび/またはRhが担持されているジルコニア系複合酸化物を含み、前記セリア系複合酸化物が、Ptが担持されているセリア系複合酸化物を含み、前記 θ ア

ルミナが、P t および／またはR h が担持されている θ アルミナを含み、前記 γ アルミナが、P t および／またはR h が担持されている γ アルミナを含んでいることが好ましい。

また、本発明においては、触媒担体上に担持されるコート層を有し、前記
5 コート層は、表面に形成される外側層と、その外側層の内側に形成される内側層とを含み、前記外側層および／または前記内側層の、少なくとも同一の層に前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナおよび／または α アルミナとが含まれていることが好ましい。

また、前記内側層に、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物
10 が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナが含まれていることが好ましい。

また、前記内側層に、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている前記耐熱性酸化物が含まれていることが好ましい。

また、前記内側層に、前記P d 含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれて
15 いることが好ましい。

また、前記外側層に、前記R h 含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれていることが好ましい。

また、前記内側層および／または前記外側層に、前記P t 含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれていることが好ましい。

20 また、前記外側層に含まれる貴金属が、R h および／またはP t であり、前記内側層に含まれる貴金属が、少なくともP d であることが好ましい。

また、前記内側層に、 θ アルミナおよびP t が担持されている前記セリア系複合酸化物が含まれており、前記外側層に、P t およびR h が担持されている前記ジルコニア系複合酸化物、P t が担持されている前記セリア系複合
25 酸化物、および、P t およびR h が担持されている θ アルミナからなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物が含まれていることが好ましい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、さらに、B a、C a、S r、M g、

L a の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含むことが好ましい。

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、900℃～1000℃を超える高温雰囲気下においても、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。

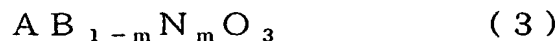
発明を実施するための最良の形態

本発明の排ガス浄化用触媒は、貴金属と、ペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいる。

10 本発明の排ガス浄化用触媒は、これら貴金属、ペロブスカイト型複合酸化物、 θ アルミナおよび／または α アルミナを含んでいれば、それぞれが混合されていてもよく、また、ペロブスカイト型複合酸化物、および／または、 θ アルミナおよび／または α アルミナに、貴金属が担持されていてもよいが、好ましくは、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいる。

本発明において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であって、例えば、貴金属を組成として含有しているペロブスカイト型複合酸化物や、貴金属を担持しているペロブスカイト型複合酸化物などが挙げられる。

20 貴金属を組成として含有しているペロブスカイト型複合酸化物は、例えば、下記一般式(3)で表される。



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびA
25 1から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Nは、貴金属を示し、mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲のNの原子割合を示す。)

一般式(3)において、Aで示される希土類元素としては、例えば、Sc

(スカンジウム)、Y (イットリウム)、La (ランタン)、Ce (セリウム)、Pr (プラセオジウム)、Nd (ネオジウム)、Pm (プロメチウム)、Sm (サマリウム)、Eu (ユーロピウム)、Gd (ガドリニウム)、Tb (テルビウム)、Dy (ジスプロシウム)、Ho (ホルミウム)、Er (エルビウム)、Tm (ツリウム)、Yb (イッテルビウム)、Lu (ルテチウム) が挙げられる。

また、Aで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be (ベリリウム)、Mg (マグネシウム)、Ca (カルシウム)、Sr (ストロンチウム)、Ba (バリウム)、Ra (ラジウム) などが挙げられる。これらは、単
10 独で用いてもよく、また、2 種以上併用してもよい。

一般式 (3) において、Bで示される希土類元素および貴金属を除く遷移元素としては、例えば、周期律表 (IUPAC、1990年) において、原子番号22 (Ti) ~ 原子番号30 (Zn)、原子番号40 (Zr) ~ 原子番号48 (Cd)、および、原子番号72 (Hf) ~ 原子番号80 (Hg) の各元素 (ただし、貴金属 (原子番号44~47および76~78) を除く) が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、また、2 種以上併用してもよい。

Bで示される希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびAlとしては、好ましくは、Ti (チタン)、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Cu (銅)、Zn (亜鉛) およびAl (アルミニウム) が挙げられる。

一般式 (3) において、Nで示される貴金属としては、例えば、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム)、Ag (銀)、Os (オスミウム)、Ir (イリジウム)、Pt (白金) などが挙げられる。好ましくは、Rh、Pd、Ptが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、また、2 種以上併用してもよい。

mは、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲であり、すなわち、Nは、必須成分であ

り、かつ、Nの原子割合が0.5未満であり、Bの原子割合が0.5以上である。

このようなペロブスカイト型複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、
5 アルコキシド法などによって、製造することができる。

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩を所定の化学量論比で含む混合塩水溶液を調製し、この混合塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの
10 無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。また、混合塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、所定の化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

その後、この混合塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミ
15 ン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が挙げられる。なお、中和剤は、その中和剤を加えた後の溶液のpHが6～10程度となるように加える。

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは
20 、約600～950℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩とを、上記した各元素に対し化学量論比よりやや過剰のクエン酸水溶液を加えてクエン酸混合塩水溶液を調製し、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、
25 上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合塩

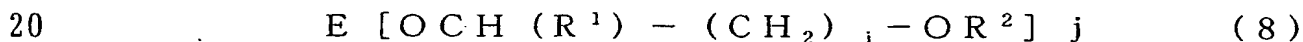
水溶液は、例えば、上記と同様に混合塩水溶液を調製して、その混合塩水溶液に、クエン酸の水溶液を加えることにより、調製することができる。

その後、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250～350℃で加熱すればよい。その後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

また、アルコキシド法では、例えば、貴金属を除く上記した各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、貴金属の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

各元素のアルコキシドとしては、例えば、各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式(8)で示される各元素のアルコキシアルコラートなどが挙げられる。



(式中、Eは、各元素を示し、 R^1 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基を示し、 i は、1～3の整数、 j は、2～4の整数を示す。)

アルコキシアルコラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

そして、混合アルコキシド溶液は、例えば、各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

その後、この混合アルコキシド溶液に、所定の化学量論比で貴金属の塩を含む水溶液を加えて沈殿させる。貴金属の塩を含む水溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが挙げられる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

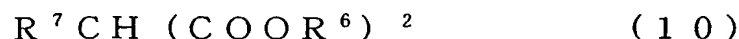
また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、貴金属の有機金属塩を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、調製することもできる。

貴金属の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される貴金属のカルボン酸塩、例えば、下記一般式(9)で示されるβ-ジケトン化合物またはβ-ケトエステル化合物、および/または、下記一般式(10)で示されるβ-ジカルボン酸エステル化合物から形成される貴金属の金属キレート錯体が挙げられる。



(式中、 R^3 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基またはアリール基、 R^4 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～

6 のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数 1 ～ 4 のアルキルオキシ基、 R^5 は、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。）



（式中、 R^6 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、 R^7 は、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。）

上記一般式（9）および上記一般式（10）中、 R^3 、 R^4 および R^6 の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-ヘキシルなどが挙げられる。また、 R^5 および R^7 の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 の炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、 R^4 の炭素数 1 ～ 4 のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどが挙げられる。

β -ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1, 3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、ジピバロイルメタンなどが挙げられる。また、 β -ケトエステル化合物は、例えば、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、*t*-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。また、 β -ジカルボン酸エステル化合物は、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどが挙げられる。

また、貴金属の有機金属塩を含む溶液は、例えば、貴金属の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することに

より調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が挙げられる。

その後、このようにして調製された貴金属の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて沈殿させる。そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約400～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を製造することができる。

また、貴金属を担持しているペロブスカイト型複合酸化物は、例えば、下記一般式(3-1)のペロブスカイト型複合酸化物に、上記した貴金属が担持されているものが挙げられる。



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびA1から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

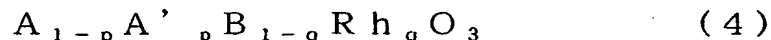
一般式(3-1)において、Aで示される希土類元素およびアルカリ土類金属、Bで示される希土類元素および貴金属を除く遷移元素およびA1は、上記と同様のものが挙げられる。

また、このようなペロブスカイト型複合酸化物は、上記の方法に準じて、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、製造することができる。なお、アルコキシド法による場合には、混合アルコキシド溶液に水を加えて加水分解すればよい。

また、得られたペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を担持するには、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、貴金属を含む塩の溶液を調製し、この含塩溶液をペロブスカイト型複合酸化物に含浸させた後、焼成すればよい。ペロブスカイト型複合酸化物に対する貴金属の担持量

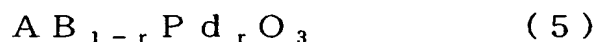
は、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物 100 重量部に対して、20 重量部以下、好ましくは、0.5～5 重量部である。

なお、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物のなかでは、貴金属を組成として含有しているペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。とりわけ、本発明において、このような貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物として、貴金属が Rh である場合には、下記一般式 (4) で表される Rh 含有ペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。



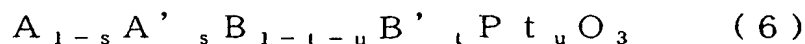
(式中、A は、La、Nd、Y から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、A' は、Ce および / または Pr を示し、B は、Fe、Mn、Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、p は、 $0 \leq p < 0.5$ の数値範囲の A' の原子割合を示し、q は、 $0 < q \leq 0.8$ の数値範囲の Rh の原子割合を示す。)

また、貴金属が Pd である場合には、下記一般式 (5) で表される Pd 含有ペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。



(式中、A は、La、Nd、Y から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、Fe、Mn、Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、r は、 $0 < r < 0.5$ の数値範囲の Pd の原子割合を示す。)

また、貴金属が Pt である場合には、下記一般式 (6) で表される Pt 含有ペロブスカイト型複合酸化物が好ましく用いられる。



(式中、A は、La、Nd、Y から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、A' は、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、Fe、Mn、Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B' は、Rh、Ru から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、s は、0

$s \leq 0.5$ の数値範囲の A' の原子割合を示し、 t は、 $0 \leq t < 0.5$ の数値範囲の B' の原子割合を示し、 u は、 $0 < u \leq 0.5$ の数値範囲の Pt の原子割合を示す。)

本発明において、 θ アルミナは、結晶相として θ 相を有し、 α アルミナに
5 遷移するまでの中間（遷移）アルミナの一種であって、例えば、市販の活性
アルミナ（ γ アルミナ）を、大気中にて、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 10$
時間熱処理することによって得ることができる。

このような θ アルミナは、例えば、SPHERALITE 531P（商
品名、 γ アルミナ、プロキャタリゼ社製）を、大気中にて、 1000°C で、
10 $1 \sim 10$ 時間熱処理するなどの方法によって得ることができる。

また、本発明において、 α アルミナは、結晶相として α 相を有し、例えば、
AKP-53（商品名、高純度アルミナ、住友化学社製）などが挙げられ
る。

このような α アルミナは、例えば、アルコキシド法、ゾルゲル法、共沈法
15 などの方法によって得ることができる。

また、本発明において、 θ アルミナおよび／または α アルミナは、La お
よび／または Ba を含んでいてもよく、つまり、下記一般式（7）で表され
るものが、好ましく用いられる。



20 （式中、D は、La および／または Ba を示し、 g は、 $0 \leq g \leq 0.5$ の D
の原子割合を示す。）

D は、La および／または Ba を示し、 g で示される D の原子割合は $0 \sim 0.5$ の範囲である。すなわち、La や Ba は必須成分ではなく任意的に含
まれる任意成分であり、含まれる場合には、 0.5 以下の原子割合である。
25 La や Ba の原子割合が 0.5 を超えると、結晶相が θ 相および／または α
相を保てなくなる場合がある。

θ アルミナおよび／または α アルミナに、La や Ba を含有させるには、

例えば、酸化アルミニウムおよびLaやBaの塩やアルコキシドなどを用いて、後述するジルコニア系複合酸化物の製造方法と同様の製造方法において、適宜の焼成温度に制御することによって得ることができる。また、例えば、 θ アルミナおよび／または α アルミナに、LaやBaの塩の溶液を含浸させ、その後、乾燥および焼成することによっても得ることができる。

また、このような θ アルミナおよび／または α アルミナは、その比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく用いられる。特に、 θ アルミナは、その比表面積が $50\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらには、 $100\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく用いられる。また、LaやBaの原子割合の異なるものを複数併用することもできる。

そして、本発明の排ガス用浄化触媒では、上記したように、本発明の排ガス浄化用触媒は、貴金属と、ペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいれば、特に制限されないが、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と、上記した θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいる態様が好ましく、この態様においては、例えば、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持されている態様、および／または、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナと混合されている態様、のいずれの態様のものも含まれる。

上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が θ アルミナおよび／または α アルミナに担持されている態様（以下、担持態様という場合がある。）において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を θ アルミナおよび／または α アルミナに担持させる重量割合は、特に制限されないが、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物1重量部に対して、 θ アルミナおよび／または α アルミナが、 $0.5\sim20$ 重量部、好ましくは、 $0.5\sim10$ 重量部である。 θ アルミナおよび／または α アルミナが

これより少ないと、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の分散効果が不十分となり、高温雰囲気下において、粒成長を抑制できない場合がある。また、 θ アルミナおよび／または α アルミナがこれより多いと、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

- 5 また、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持させるには、特に制限されないが、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の製造途中において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶生成させる以前の結晶前組成物に、 θ アルミナおよび／または α アルミナを配合して熱処理すればよい。これによつて、結晶前組成物が結晶化して、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持される。
- 10

- より具体的には、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分を含む混合溶液（結晶前組成物）、または、得られた沈殿物（結晶前組成物）などに、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末を混合して、熱処理すればよい。
- 15

- 例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物を共沈法によって製造する場合には、調製された混合塩水溶液（結晶前組成物）や、得られた共沈物（結晶前組成物）や乾燥物（結晶前組成物）などに、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。
- 20

- また、例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をクエン酸錯体法によって製造する場合には、調製されたクエン酸混合塩水溶液（結晶前組成物）や、得られたクエン酸錯体（結晶前組成物）や仮焼成物（結晶前組成物）などに、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。
- 25

また、例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する場合には、調製された混合アルコキシド

溶液（結晶前組成物）または均一混合溶液（結晶前組成物）や、得られた沈殿物（結晶前組成物）や乾燥物（結晶前組成物）などに、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。

5 なお、上記した方法のうちでは、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する途中において、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末を加えて、熱処理する方法が好ましい。

10 また、このような担持態様の本発明の排ガス浄化用触媒には、さらに、ジルコニア系複合酸化物、セリア系複合酸化物、 θ アルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物を混合することができる。このような耐熱性酸化物を混合することによって、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性をさらに向上させることができる。そのため、このような耐熱性酸化物を混合することによって、例えば、マニバータのような非常に厳しい高温
15 雰囲気となる環境下における、本発明の排ガス浄化用触媒の使用を、容易に実現することができる。

ジルコニア系複合酸化物は、下記一般式（1）で表される。



20 （式中、Rはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、aが、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ のCeの原子割合を示し、bが、 $0 \leq b \leq 0.55$ のRの原子割合を示し、 $1-(a+b)$ が、 $0.35 \leq 1-(a+b) \leq 0.9$ のZrの原子割合を示し、cは、酸素欠陥量を示す。）

25 Rで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raが挙げられる。好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。また、Rで示される希土類元素としては、Ceを除く希土類元素であって、例えば、Sc、Y、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられる。好ましくは、S

c、Y、La、Pr、Ndが挙げられる。これらアルカリ土類金属および希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

また、aで示されるCeの原子割合は、0.1～0.65の範囲である。0.1に満たないと、結晶相が不安定となり、高温酸化還元雰囲気中で分解し、触媒性能が低下する場合があります。0.65を超えると、比表面積が小さくなり十分な触媒性能を発揮できない場合がある。また、bで示されるRの原子割合は0～0.55の範囲である（すなわち、Rは必須成分ではなく任意に含まれる任意成分であり、含まれる場合には、0.55以下の原子割合である）。0.55を超えると、相分離や他の複合酸化物相を生成する場合がある。

また、 $1 - (a + b)$ で示されるZrの原子割合は、0.35～0.9の範囲である。なお、Zrの原子割合は、好ましくは、0.5～0.9の範囲、さらに好ましくは、0.6～0.9の範囲である。

また、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物は、Ceの原子割合が、0.5以下であることが好ましく、さらには、排ガス浄化用触媒中において、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物と後述する一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物とが併用される場合には、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物のZrの原子割合が、一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物のZrの原子割合よりも、多いことが好ましい。

また、cは酸素欠陥量を示し、これは、Zr、CeおよびRの酸化物が通常形成するホタル石型の結晶格子において、その結晶格子にできる空孔の割合を意味する。

このようなジルコニア系複合酸化物は、特に制限されることなく、公知の方法を用いて製造することができる。

例えば、ジルコニウム酸化物粉末および／またはジルコニア水酸化物粉末に水を加えてスラリーとした後、このスラリーに、セリウム塩、アルカリ土

類金属塩および／またはCeを除く希土類元素（以下の説明において、単に希土類元素とする。）塩を所定の化学量論比で混合した水溶液を加えて、十分に攪拌した後、熱処理することにより、製造することができる。

5 ジルコニウム酸化物粉末および／またはジルコニア水酸化物粉末は、市販品でよいが、比表面積の大きいものが好ましい。このジルコニウム酸化物粉末および／またはジルコニア水酸化物粉末1重量部に約10～50重量部の水を加えてスラリーを調製する。

また、セリウム塩、アルカリ土類金属塩および／または希土類元素塩の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩が挙げられる。好ましくは、硝酸塩が挙げられる。これらジルコニウム塩、アルカリ土類金属塩および／または希土類元素塩は、化学量論比で上記した所定の原子割合の範囲となる割合で、それぞれ1重量部に対し0.1～10重量の水に溶解して混合水溶液とする。

15 そして、この混合水溶液を、上記のスラリーに加えて十分に攪拌混合した後、熱処理する。この熱処理は、まず、真空乾燥機などを用いて減圧乾燥した後、好ましくは、50～200℃で1～48時間乾燥して乾燥物を得て、得られた乾燥物を、400～1000℃、好ましくは、650～1000℃で1～12時間、好ましくは、2～4時間焼成する。

20 この焼成において、ジルコニア系複合酸化物の少なくとも一部が、固溶体となるようにして、ジルコニア系複合酸化物の耐熱性を向上させることが好ましい。固溶体を形成するための好適な焼成条件は、ジルコニア系複合酸化物の組成およびその割合において適宜決定される。

また、このジルコニア系複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、25 ジルコニウム、セリウム、アルカリ土類金属および／または希土類元素を含む塩の溶液を調製して、この溶液をアルカリ性水溶液または有機酸水溶液に加え、ジルコニウム、セリウム、アルカリ土類金属および／または希土類元

素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理することにより、製造することもできる。

この場合、用いるジルコニウム塩としては、水溶性のオキシ塩化ジルコニウム（オキシ塩化ジルコール）が好ましく、また、セリウム塩、アルカリ土類金属塩および／または希土類元素塩の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩が挙げられる。好ましくは、硝酸塩が挙げられる。また、アルカリ性水溶液としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニア、炭酸アンモニウムなどの水溶液、その他、適宜公知の緩衝剤が挙げられる。なお、アルカリ水溶液を加える場合には、加えた後の溶液のpHが8～11程度となるように調製することが好ましい。また、有機酸の水溶液としては、例えば、シュウ酸やクエン酸などの水溶液が挙げられる。

また、熱処理は、共沈物を濾過洗浄後、上記と同様に熱処理すればよい。

また、このジルコニア系複合酸化物は、所定の化学量論比となるように、ジルコニウム、セリウム、アルカリ土類金属および／または希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調製して、この混合アルコキシド溶液を脱イオン水に加えて、共沈あるいは加水分解させた後、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより、製造することもできる。

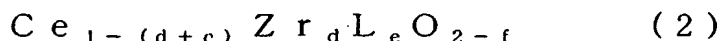
この場合、混合アルコキシド溶液の調製は、ジルコニウム、セリウム、アルカリ土類金属および／または希土類元素の各アルコキシドを、有機溶媒中で混合すればよい。各アルコキシドを形成するアルコキシとしては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどのアルコキシアルコラートなどが挙げられる。

また、有機溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類

、アルコール類、ケトン類、エステル類などが挙げられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

また、熱処理は、共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、上記と同様に熱処理すればよい。

5 また、セリア系複合酸化物は、下記一般式（２）で表される。



（式中、Lはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、dが、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ のZrの原子割合を示し、eが、 $0 \leq e \leq 0.2$ のLの原子割合を示し、 $1-(d+e)$ が、 $0.3 \leq 1-(d+e) \leq 0.8$ のCeの原子割合を示し、fは、酸素欠陥量を示す。）

Lで示されるアルカリ土類金属および／または希土類元素としては、上記したRで示されるアルカリ土類金属および希土類元素と同様のものが挙げられる。アルカリ土類金属として、好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられ、また、希土類元素として、好ましくは、Sc、Y、La、Pr、Ndが挙げられる。これらアルカリ土類金属および希土類元素は、単独で用いてもよく、また、２種以上併用してもよい。

また、dで示されるZrの原子割合は、 $0.2 \sim 0.7$ の範囲である。 0.2 に満たないと、比表面積が小さくなり触媒性能を発揮できない場合があり、 0.7 を超えると、酸素吸蔵能力が低く、触媒性能を発揮できない場合がある。また、eで示されるLの原子割合は $0 \sim 0.2$ の範囲である（すなわち、Lは必須成分ではなく任意的に含まれる任意成分であり、含まれる場合には、 0.2 以下の原子割合である）。 0.2 を超えると、相分離や他の複合酸化物相を生成する場合がある。

また、 $1-(d+e)$ で示されるCeの原子割合は、 $0.3 \sim 0.8$ の範囲である。なお、Ceの原子割合は、好ましくは、 $0.4 \sim 0.6$ の範囲である。

また、一般式（２）で表されるセリア系複合酸化物は、Zrの原子割合が

、0.5以下であることが好ましく、さらには、排ガス浄化用触媒中において、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物と併用される場合には、一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物のCeの原子割合が、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物のCeの原子割合よりも、多いことが好ましい。

また、fは酸素欠陥量を示し、これは、Ce、ZrおよびLの酸化物が通常形成するホタル石型の結晶格子において、その結晶格子にできる空孔の割合を意味する。

このようなセリア系複合酸化物は、上記したジルコニア系複合酸化物の製造方法と同様の製造方法によって得ることができる。

なお、実際に用いられるジルコニア系複合酸化物あるいはセリア系複合酸化物が、一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物の各元素の原子割合の範囲と、一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物の各元素の原子割合の範囲とのいずれにも重複する場合には、特に限定されることなく、いずれに分類してもよい。例えば、複数のジルコニア系複合酸化物および／またはセリア系複合酸化物が用いられる場合には、配合(担持または混合)される処方により、適宜決定される。例えば、貴金属が担持されている場合において、Rhを含まずPtのみをセリア系複合酸化物に担持させることによって、セリア系複合酸化物をジルコニア系複合酸化物と区別して用いることができる。

また、 θ アルミナは、上記したものが用いられる。

また、 α アルミナは、上記したものが用いられる。

また、 γ アルミナは、特に制限されず、排ガス浄化用触媒として用いられる公知のものが用いられる。

また、これら担持態様において混合される θ アルミナや α アルミナは、上記と同様に、Laおよび／またはBaを含んでいてもよく、つまり、下記一般式(7)で表されるものが、好ましく用いられる。



(式中、Dは、Laおよび／またはBaを示し、gは、 $0 \leq g \leq 0.5$ のDの原子割合を示す。)

Dは、Laおよび／またはBaを示し、gで示されるDの原子割合は0～0.5の範囲である。すなわち、LaやBaは必須成分ではなく任意的に含まれる任意成分であり、含まれる場合には、0.5以下の原子割合である。

また、SrZrO₃は、例えば、ジルコニウム塩やストロンチウム塩、あるいは、ジルコニウムのアルコキシドやストロンチウムのアルコキシドなどを用いて、上記したジルコニア系複合酸化物の製造方法と同様の製造方法によって得ることができる。

また、LaAlO₃は、例えば、ランタン塩やアルミニウム塩、あるいは、ランタンのアルコキシドやアルミニウムのアルコキシドなどを用いて、上記したジルコニア系複合酸化物の製造方法と同様の製造方法によって得ることができる。

このような耐熱性酸化物の混合割合は、特に制限されないが、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナ1重量部に対して、耐熱性酸化物(総量)が、0.5～30重量部、好ましくは、0.5～10重量部である。耐熱性酸化物がこれより少ないと、耐熱性の向上を十分に図ることができない場合がある。

また、耐熱性酸化物がこれより多いと、必要以上の耐熱性酸化物を含み、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

耐熱性酸化物の混合は、特に制限されず、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナに、物理的に混合すればよく、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末と、耐熱性酸化物の粉末とを、乾式混合または湿式混合すればよい。

また、耐熱性酸化物には、貴金属が担持されている耐熱性酸化物を含んで

いることが好ましい。貴金属が担持されている耐熱性酸化物を含有させることにより、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物に含有されている貴金属に加えて、さらなる触媒活性の増大を図ることができ、触媒性能をさらに向上させることができる。

- 5 貴金属としては、例えば、Pd、Rh、Ptが挙げられる。好ましくは、Rh、Ptが挙げられる。これら貴金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

耐熱性酸化物に、貴金属を担持させるには、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、貴金属を含む塩の溶液を調製し、この含塩
10 溶液を耐熱性酸化物に含浸させた後、焼成すればよい。

含塩溶液としては、上記した例示の塩の溶液を用いてもよく、また実用的には、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸溶液、塩化物水溶液などが挙げられる。より具体的には、パラジウム塩溶液として、例えば、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液、4価パラジウムアン
15 ミン硝酸溶液など、ロジウム塩溶液として、例えば、硝酸ロジウム溶液、塩化ロジウム溶液など、白金塩溶液として、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、塩化白金酸溶液、4価白金アンミン溶液などが挙げられる。

耐熱性酸化物に貴金属を含浸させた後は、例えば、50～200℃で1～48時間乾燥し、さらに、350～1000℃で1～12時間焼成する。

- 20 また、耐熱性酸化物に貴金属を担持させる他の方法として、例えば、耐熱性酸化物が、ジルコニア系複合酸化物やセリア系複合酸化物である場合には、ジルコニウム、セリウムおよびアルカリ土類金属および／または希土類元素を含む塩の溶液や混合アルコキシド溶液を共沈あるいは加水分解するとき、貴金属塩の溶液を加えて、ジルコニア系複合酸化物やセリア系複合酸化
25 物の各成分とともに貴金属を共沈させて、その後、焼成する方法が例示される。

また、耐熱性酸化物が θ アルミナ、 α アルミナあるいは γ アルミナである

場合には、その θ アルミナ、 α アルミナあるいは γ アルミナの製造工程において、アルミニウム塩水溶液からアンモニアなどを用いて沈殿させるときに、貴金属塩の溶液を加えて、 θ アルミナ、 α アルミナあるいは γ アルミナとともに貴金属を共沈させて、その後、焼成する方法が例示される。

- 5 また、2種類以上の貴金属を担持させる場合には、2種類以上の貴金属を、1度に担持させてもよく、また、複数回に分けて、順次担持させてもよい。

貴金属の担持量は、その目的および用途により適宜決定されるが、例えば、耐熱性酸化物（総量）に対して、例えば、0.01～3.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

そして、このようにして得られる貴金属が担持されている耐熱性酸化物としては、例えば、貴金属が担持されているジルコニア系複合酸化物、貴金属が担持されているセリア系複合酸化物、貴金属が担持されている θ アルミナ、貴金属が担持されている γ アルミナなどが挙げられる。

- 15 貴金属が担持されているジルコニア系複合酸化物としては、好ましくは、Ptおよび／またはRhが担持されているジルコニア系複合酸化物が挙げられる。この場合において、Ptおよび／またはRhの担持量は、ジルコニア系複合酸化物に対して、0.01～2.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

- 20 貴金属が担持されているセリア系複合酸化物としては、好ましくは、Ptが担持されているセリア系複合酸化物が挙げられる。この場合において、Ptの担持量は、セリア系複合酸化物に対して、0.01～2.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

- 25 貴金属が担持されている θ アルミナとしては、好ましくは、Ptおよび／またはRhが担持されている θ アルミナが挙げられる。この場合において、Ptおよび／またはRhの担持量は、 θ アルミナに対して、0.01～2.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

また、貴金属が担持されている γ アルミナとしては、好ましくは、Ptおよび／またはRhが担持されている γ アルミナが挙げられる。この場合において、Ptおよび／またはRhの担持量は、 γ アルミナに対して、0.01～2.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

- 5 また、これら貴金属が担持されている耐熱性酸化物のうちでは、好ましくは、貴金属が担持されているセリア系複合酸化物が挙げられる。貴金属が担持されているセリア系複合酸化物を用いれば、酸素ストレージ性能の向上を図ることができる。

- 10 また、耐熱性酸化物は、全体として、すべての耐熱性酸化物に貴金属が担持されていてもよく、また、貴金属を担持されている耐熱性酸化物と、貴金属が担持されていない耐熱性酸化物との両方を含んでいてもよい。

- 15 また、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナと混合されている態様（以下、混合態様という場合がある。）において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を θ アルミナおよび／または α アルミナに混合する重量割合は、特に制限されないが、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物1重量部に対して、 θ アルミナおよび／または α アルミナを含有する割合が、0.5～20重量部、好ましくは、0.5～10重量部である。 θ アルミナおよび／または α アルミナがこれより少ないと、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の分散効果が不十分となり、高温雰囲気下において、粒成長を抑制できない場合がある。また、 θ アルミナおよび／または α アルミナがこれより多いと、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

- 20 また、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、 θ アルミナおよび／または α アルミナに混合するには、特に制限されず、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、 θ アルミナおよび／または α アルミナに、物理的に混合すればよく、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末と θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末と、乾式混合ま

たは湿式混合すればよい。

また、このような混合態様の本発明の排ガス浄化用触媒には、さらに、ジルコニア系複合酸化物（上記一般式（１）で表されるジルコニア系複合酸化物）、セリア系複合酸化物（上記一般式（２）で表されるセリア系複合酸化物）、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも１種の耐熱性酸化物を混合することができる。このような耐熱性酸化物を混合することによって、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性をさらに向上させることができる。そのため、このような耐熱性酸化物を混合することによって、例えば、マニバータのような非常に厳しい高温雰囲気となる環境下における、本発明の排ガス浄化用触媒の使用を、容易に実現することができる。

ジルコニア系複合酸化物（上記一般式（１）で表されるジルコニア系複合酸化物）、セリア系複合酸化物（上記一般式（２）で表されるセリア系複合酸化物）、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 は、上記と同様のものが例示される。

また、これら耐熱性酸化物（ θ アルミナおよび α アルミナを除く、以下同様）の混合割合は、特に制限されないが、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物１重量部に対して、耐熱性酸化物（ θ アルミナおよび α アルミナを除く総量）が、０．５～３０重量部、好ましくは、０．５～１０重量部である。耐熱性酸化物がこれより少ないと、耐熱性の向上を十分に図ることができない場合がある。また、耐熱性酸化物がこれより多いと、必要以上の耐熱性酸化物を含み、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

耐熱性酸化物の混合は、特に制限されず、上記と同様に、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物に、 θ アルミナおよび／または α アルミナとともに物理的に混合すればよく、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物に、 θ アルミナおよび／または α アルミナの粉末とともに耐熱性酸化物の粉末を、乾式混合または湿式混合すればよい。

また、耐熱性酸化物には、上記と同様に、貴金属が担持されている耐熱性酸化物を含んでいることが好ましい。貴金属が担持されている耐熱性酸化物を含有させることにより、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物に含有されている貴金属に加えて、さらなる触媒活性の増大を図ることができ、触媒性能をさらに向上させることができる。

貴金属としては、例えば、Pd、Rh、Ptが挙げられる。好ましくは、Rh、Ptが挙げられる。これら貴金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。また、貴金属の担持量は、上記と同様に、例えば、耐熱性酸化物（総量）に対して、例えば、0.01～3.0重量%、好ましくは、0.05～1.0重量%である。

また、そのような貴金属が担持されている耐熱性酸化物としては、例えば、貴金属が担持されているジルコニア系複合酸化物（好ましくは、上記と同様のPtおよび／またはRhが担持されているジルコニア系複合酸化物）、貴金属が担持されているセリア系複合酸化物（好ましくは、上記と同様のPtが担持されているセリア系複合酸化物）、貴金属が担持されている θ アルミナ（好ましくは、上記と同様のPtおよび／またはRhが担持されている θ アルミナ）、貴金属が担持されている γ アルミナ（好ましくは、上記と同様のPtおよび／またはRhが担持されている γ アルミナ）などが挙げられる。

また、このような混合態様の本発明の排ガス浄化用触媒においては、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、 θ アルミナや α アルミナではなく、その他の耐熱性酸化物（好ましくは、ジルコニア系複合酸化物（上記一般式（1）で表されるジルコニア系複合酸化物）、セリア系複合酸化物（上記一般式（2）で表されるセリア系複合酸化物）、 SrZrO_3 および LaAlO_3 ）に担持させて、それを θ アルミナおよび／または α アルミナと混合してもよい。

貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、耐熱性酸化物に担持さ

せるには、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持させる場合と同様に、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の製造途中において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶生成させる以前の結晶前組成物に、耐熱性酸化物を
5 配合して熱処理すればよい。

より具体的には、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を構成する元素成分を含む混合溶液（結晶前組成物）、または、得られた沈殿物（結晶前組成物）などに、耐熱性酸化物の粉末を混合して、熱処理すればよい。

例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物を共沈
10 法によって製造する場合には、調製された混合塩水溶液（結晶前組成物）や、得られた共沈物（結晶前組成物）や乾燥物（結晶前組成物）などに、耐熱性酸化物の粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。

また、例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をクエン酸錯体法によって製造する場合には、調製されたクエン酸混合塩水
15 溶液（結晶前組成物）や、得られたクエン酸錯体（結晶前組成物）や仮焼成物（結晶前組成物）などに、耐熱性酸化物の粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。

また、例えば、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する場合には、調製された混合アルコキシド
20 溶液（結晶前組成物）または均一混合溶液（結晶前組成物）や、得られた沈殿物（結晶前組成物）や乾燥物（結晶前組成物）などに、耐熱性酸化物の粉末を加えて、その後、熱処理すればよい。

なお、上記した方法のうちでは、貴金属を組成として含有するペロブスカイト型複合酸化物をアルコキシド法によって製造する途中において、耐熱性
25 酸化物の粉末を加えて、熱処理する方法が好ましい。

また、このように、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を耐熱性酸化物に担持させて、それを θ アルミナおよび／または α アルミナと混合

する場合において、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物を、 θ アルミナおよび／または α アルミナに混合する重量割合は、特に制限されないが、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物 1 重量部に対して、 θ アルミナおよび／または α アルミナが 0.5 ～ 30 重量部、好ましくは、0.5 ～ 10 重量部である。 θ アルミナおよび／または α アルミナがこれより少ないと、後述する触媒担体上のコート層を保持するコート保持力が不足する場合があります、また、 θ アルミナおよび／または α アルミナがこれより多いと、コスト面や生産面で不利となる場合がある。

- 10 また、このように、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、耐熱性酸化物に担持させて、それを θ アルミナおよび／または α アルミナと混合する場合においても、さらに、同一もしくは他の耐熱性酸化物（すなわち、好ましくは、ジルコニア系複合酸化物、セリア系複合酸化物、 SrZrO_3 および LaAlO_3 ）を、上記と同様に、上記と同様の割合において混合
- 15 することができる。

そして、本発明の排ガス浄化用触媒は、例えば、触媒担体上にコート層として形成することができる。触媒担体としては、特に制限されず、例えば、コーゼライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

- 20 触媒担体上にコート層として形成するには、例えば、まず、上記した貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物および θ アルミナおよび／または α アルミナ（担持態様および混合態様のいずれでもよい。）、さらには、必要により混合される耐熱性酸化物（すなわち、担持態様の場合には、ジルコニア系複合酸化物、セリア系複合酸化物、 θ アルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 から選択される耐熱性酸化物、また、混合態様の場合には、ジルコニア系複合酸化物、セリア系複合酸化物、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 から選択される耐熱性酸化物、
- 25

以下同じ) に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、50～200℃で1～48時間乾燥し、さらに、350～1000℃で1～12時間焼成すればよい。また、上記した各成分のそれぞれに、水を加えてスラリーとした後、これらスラリーを混合して、触媒担体上にコーティングし、50～200℃で1～48時間乾燥し、さらに、350～1000℃で1～12時間焼成してもよい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、触媒担体上に、表面に形成される外側層と、その外側層の内側に形成される内側層と有する多層として形成することができる。

10 多層として形成する場合には、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとは、それぞれ異なる層に含まれていてもよいが、同一の層に含まれていることが好ましい。また、同一の層に含まれていれば、2つ以上の層に含まれていてもよく、いずれの層に含ませるかは、その目的および用途によって適宜決定される。

15 内側層は、上記と同様に、各成分を含むスラリーを触媒担体上にコーティングし、乾燥後、焼成すればよい。また、外側層は、触媒担体上に形成された内側層上に、上記と同様に、各成分を含むスラリーをコーティングし、乾燥後、焼成すればよい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合
20 には、内側層に、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または θ アルミナ、および／または、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物が含まれていることが好ましい。

このように、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されて
25 いる θ アルミナおよび／または α アルミナ、および／または、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物を、内側層に含ませることにより、被毒および熱劣化を防止し、触媒性能の向上を図る

ことができる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。すなわち、例えば、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を内側層のみに含有させても、あるいは、外側層のみに含有させてもよく、あるいは、同一または異なる種類の貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、同一層に複数含有させてもよく、また、同一または異なる種類の貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を、内側層および外側層の両方に含有させてもよい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、Pd含有ペロブスカイト型複合酸化物が、内側層に含まれていることが好ましい。内側層に、Pd含有ペロブスカイト型複合酸化物を含有させることにより、そのペロブスカイト型複合酸化物に含まれるPdの被毒および熱劣化を防止して、耐久性の向上を図ることができる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、Rh含有ペロブスカイト型複合酸化物が、外側層に含まれていることが好ましい。外側層に、Rh含有ペロブスカイト型複合酸化物を含有させることにより、Pd含有ペロブスカイト型複合酸化物が内側層に含まれている場合などにおいて、Pdとの合金化を防止することができる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、Pt含有ペロブスカイト型複合酸化物が、内側層および／または外側層に含まれていることが好ましい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、外側層に含まれる貴金属（ペロブスカイト型複合酸化物に含有されている貴金属、および、耐熱性酸化物に担持されている貴金属を含む。）が、Rhおよび／またはPtであり、内側層に含まれる貴金属（ペロブスカイト型複合酸化物に含有されている貴金属、および、耐熱性酸化物に担持され

ている貴金属を含む。)が、少なくともPdであることが好ましい。このような構成によって、内側層にPdを含有させて、被毒および熱劣化を防止しつつ、外側層に含まれるRhおよび/またはPtによって、触媒性能の向上をより一層図ることができる。

- 5 また、本発明の排ガス浄化用触媒は、このように多層として形成される場合には、貴金属が担持されているセリア系複合酸化物および/または θ アルミナが、内側層に含まれていることが好ましく、また、貴金属が担持されているジルコニウム系複合酸化物、貴金属が担持されているセリア系複合酸化物、貴金属が担持されている θ アルミナおよび貴金属が担持されている γ アルミナのうち少なくとも2種類の耐熱性酸化物が、外側層に含まれていることが好ましい。

- より具体的には、内側層に、 θ アルミナおよびPtが担持されているセリア系複合酸化物が含まれており、外側層に、PtおよびRhが担持されているジルコニア系複合酸化物、Ptが担持されているセリア系複合酸化物、および、PtおよびRhが担持されている θ アルミナからなる群から選ばれる
15 少なくとも1種の耐熱性酸化物が含まれていることが好ましい。

- また、本発明の排ガス浄化用触媒は、さらに、Ba、Ca、Sr、Mg、Laの硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および/または酢酸塩を含ませてもよい。このような硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および/または酢酸塩は、多層として形成
20 される場合には、Pdが含まれている層に含ませることが好ましい。硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および/または酢酸塩を含ませれば、Pdの炭化水素(HC)などの被毒を抑制することができ、触媒活性の低下を防止することができる。これら塩のなかでは、BaSO₄が好ましく用いられる。

- また、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および/または酢酸塩を含ませる割合は、
25 その目的および用途によって適宜選択される。なお、このような硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および/または酢酸塩を含む内側層および/または外側層の形成は、例えば、内側層および/または外側層を形成するためのスラリーに、

硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を混合すればよい。

なお、内側層は、その目的および用途などに応じて、さらに多層として形成することもできる。内側層を多層として形成するには、上記と同様の方法が用いられる。

- 5 そして、このようにして得られる本発明の排ガス浄化用触媒は、貴金属をペロブスカイト型複合酸化物中で安定に存在させながら、そのペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性を θ アルミナおよび／または α アルミナによって顕著に高めることができる。

- 10 そのため、各ペロブスカイト型複合酸化物においては、貴金属のペロブスカイト型構造に対する酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、高温雰囲気下での長期使用においても、貴金属がペロブスカイト型複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。また、貴金属のペロブスカイト型構造に対する酸化還元雰囲気での固溶析出による自己再生機能によって、貴金属の使用量を大幅に低減しても、触媒活性を実現することができる。

- 15 また、貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物は、 θ アルミナおよび／または α アルミナによって耐熱性が高められるので、例えば、 900°C ～ 1000°C 、さらには、 1050°C を超える高温雰囲気下でのペロブスカイト型複合酸化物の粒成長を抑制して、比表面積の低下を防止することができる。

20 その結果、本発明の排ガス浄化用触媒は、 900°C ～ 1000°C を超える高温雰囲気下においても、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

25 実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

(1) ジルコニア系複合酸化物の製造

製造例 A 1

オキシ塩化ジルコニウム 26.6 g (0.079 モル)

(但し、 ZrO_2 換算で含有率 36.56 質量%のものを使用、以下同様

5 。)

硝酸セリウム 6.9 g (0.016 モル)

硝酸ランタン 0.4 g (0.001 モル)

硝酸ネオジム 1.8 g (0.004 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した
 10 。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.79}Ce_{0.16}La_{0.01}Nd_{0.04}Oxide$ からなる
 15 ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1）の粉末を得た。

このジルコニア系複合酸化物の粉末に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Rh 担持量が 0.5 重量%となる Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1-1）を得た。また、このジルコニア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液
 20 を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.15 重量%、Rh 担持量が 0.15 重量%となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1-2）の粉末を得た。

製造例 A 2

25 オキシ塩化ジルコニウム 20.2 g (0.060 モル)

硝酸セリウム 13.0 g (0.030 モル)

硝酸ランタン 2.2 g (0.005 モル)

硝酸イットリウム

1.9 g (0.005 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 2）の粉末を得た。

製造例 A 3

10 オキシ塩化ジルコニウム

16.9 g (0.050 モル)

硝酸セリウム

17.4 g (0.040 モル)

硝酸ランタン

2.2 g (0.005 モル)

硝酸ネオジム

2.2 g (0.005 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
15 炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 3）の粉末を得た。

このジルコニア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.27 重量%、Rh 担持量が 1.33 重量%となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合
25 酸化物（製造例 A 3-1）の粉末を得た。

製造例 A 4

オキシ塩化ジルコニウム

21.9 g (0.065 モル)

硝酸セリウム	13.0 g (0.030 モル)
硝酸ランタン	0.9 g (0.002 モル)
硝酸イットリウム	1.1 g (0.003 モル)

- 上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
- 5。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ から
- 10 なるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 4）の粉末を得た。

製造例 A 5

オキシ塩化ジルコニウム	23.6 g (0.070 モル)
硝酸セリウム	8.1 g (0.020 モル)
硝酸ランタン	2.2 g (0.005 モル)
15 硝酸イットリウム	1.9 g (0.005 モル)

- 上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
- 炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。
- 20 た。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.70}Ce_{0.20}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 5）の粉末を得た。

製造例 A 6

オキシ塩化ジルコニウム	25.6 g (0.076 モル)
25 硝酸セリウム	7.8 g (0.018 モル)
硝酸ランタン	1.7 g (0.002 モル)
硝酸ネオジム	1.8 g (0.004 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。
5 その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6）の粉末を得た。

このジルコニア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、
10 00℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.20 重量%、Rh 担持量が 0.30 重量%となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-1）、Pt 担持量が 1.00 重量%、Rh 担持量が 1.00 重量%となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-2）、Pt 担持量が 0.30 重量%、Rh 担持量が 1.40 重量%となる Pt-Rh 担持
15 Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-3）、または、Pt 担持量が 0.27 重量%、Rh 担持量が 1.33 重量%となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-4）の粉末を得た。

製造例 A 7

	オキシ塩化ジルコニウム	20.2 g (0.060 モル)
20	硝酸セリウム	13.0 g (0.030 モル)
	硝酸ランタン	2.2 g (0.005 モル)
	硝酸イットリウム	1.9 g (0.005 モル)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を
25 純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引

きしながら 60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250℃で 1 時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で 300℃で 3 時間焼成し、乳鉢で
5 解砕した後、再び、大気中で 700℃で 3 時間焼成することにより、 $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 7）の粉末を得た。

製造例 A 8

	オキシ塩化ジルコニウム	21.9 g (0.065 モル)
10	硝酸セリウム	13.0 g (0.030 モル)
	硝酸ランタン	0.9 g (0.002 モル)
	硝酸イットリウム	1.1 g (0.003 モル)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、
混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を
15 純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら 60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250℃で 1
20 時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で 300℃で 3 時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で 700℃で 3 時間焼成することにより、 $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 8）の粉末を得た。

25 製造例 A 9

	オキシ塩化ジルコニウム	27.0 g (0.080 モル)
	硝酸セリウム	6.5 g (0.015 モル)

硝酸ランタン 0.9 g (0.002 モル)

硝酸ネオジム 1.3 g (0.003 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.80}Ce_{0.15}La_{0.02}Nd_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 9）の粉末を得た。

このジルコニア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.27 重量%、Rh 担持量が 1.33 重量% となる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 9-1）の粉末を得た。また、このジルコニア系複合酸化物の粉末に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Rh 担持量が 0.83 重量% となる Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 9-2）を得た。

製造例 A 10

オキシ塩化ジルコニウム 16.9 g (0.050 モル)

硝酸セリウム 17.4 g (0.040 モル)

硝酸ランタン 2.2 g (0.005 モル)

硝酸イットリウム 1.9 g (0.005 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。
炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムと

ランタンが固溶した $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1 0）の粉末を得た。

製造例 A 1 1

	オキシ塩化ジルコニウム	20.2 g (0.060 モル)
5	硝酸セリウム	13.0 g (0.030 モル)
	硝酸ランタン	2.2 g (0.005 モル)
	硝酸ネオジム	2.2 g (0.005 モル)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を
10 純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら 60～80℃ の湯浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250℃ で
15 時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で 300℃ で 3 時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で 700℃ で 3 時間焼成することにより、 $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1 1）の粉末を得た。

20 製造例 A 1 2

	オキシ塩化ジルコニウム	23.6 g (0.070 モル)
	硝酸セリウム	10.8 g (0.025 モル)
	硝酸ランタン	1.7 g (0.002 モル)
	硝酸ネオジム	1.3 g (0.003 モル)

25 上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。こ

の共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムとランタンが固溶した $Zr_{0.70}Ce_{0.25}La_{0.02}Nd_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A12）の粉末を得た。

- 5 このジルコニア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持量が0.75重量%、Rh担持量が1.25重量%となるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A12-1）の粉末を得た。

10 製造例A13

オキシ塩化ジルコニウム	23.6 g (0.070 モル)
硝酸セリウム	10.8 g (0.025 モル)
硝酸ランタン	1.7 g (0.002 モル)
硝酸イットリウム	1.1 g (0.003 モル)

- 15 上記の成分を、脱イオン水100 mLに溶解して混合塩水溶液を調製した。炭酸ナトリウム25.0 gを脱イオン水200 mLに溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、セリウムと
- 20 ランタンが固溶した $Zr_{0.70}Ce_{0.25}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A13）の粉末を得た。

製造例A14

ジルコニウムエトキシエチレート	31.4 g (0.070 モル)
セリウムエトキシエチレート	10.2 g (0.025 モル)
25 プラセオジムエトキシエチレート	0.8 g (0.002 モル)
ネオジムエトキシエチレート	1.2 g (0.003 モル)

上記の成分を、トルエン200 mLに加えて攪拌溶解することにより、混

合アルコキシド溶液を調製した。この混合アルコキシド溶液を、脱イオン水 600 mL 中に約 10 分間かけて滴下し、アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去乾固して、結晶前組成物を得た。これを、60℃、24時間通風乾燥した後、電気炉にて、800℃、1時間熱処理（焼成）を行ない、 $Zr_{0.70}Ce_{0.25}Pr_{0.02}Nd_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A14）の粉末を得た。

（２）セリア系複合酸化物の製造

製造例 B1

- 10 セリウムメトキシプロピレート 24.4 g (0.060 モル)
 ジルコニウムメトキシプロピレート 13.4 g (0.030 モル)
 イットリウムメトキシプロピレート 3.6 g (0.010 モル)

上記の成分を、トルエン 200 mL に加えて攪拌溶解することにより、混合アルコキシド溶液を調製した。この溶液に脱イオン水 80 mL を滴下して、アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去乾固して、結晶前組成物を得た。これを、60℃、24時間通風乾燥した後、電気炉にて、450℃、3時間焼成を行ない、 $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるセリア系複合酸化物（製造例 B1）の粉末を得た。

- 20 このセリア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.25 重量% となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-1）、Pt 担持量が 0.50 重量% となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-2）、Pt 担持量が 1.00 重量% となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-3）、Pt 担持量が 0.30 重量% となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-4）、Pt 担持量が 0.80 重量% となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-5）、Pt 担持量が 0.10 重量% とな

る Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 6）、Pt 担持量が 0.33 重量%となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 7）、または、Pt 担持量が 0.67 重量%となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 8）、Pt 担持量が 1.38 重量%となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 9）、Pt 担持量が 1.50 重量%となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 10）の粉末を得た。

製造例 B 2

硝酸セリウム	17.4 g (0.040 モル)
オキシ塩化ジルコニウム	16.9 g (0.050 モル)
10 硝酸イットリウム	3.8 g (0.010 モル)

上記の成分を、脱イオン水 100 mL に溶解して混合塩水溶液を調製した。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間熱処理（仮焼）することにより、 $Ce_{0.40}Zr_{0.50}Y_{0.10}Oxide$ からなるセリア系複合酸化物（製造例 B 2）の粉末を得た。

このセリア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0.20 重量%となる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 2 - 1）の粉末を得た。

製造例 B 3

硝酸セリウム	26.1 g (0.060 モル)
オキシ塩化ジルコニウム	20.2 g (0.030 モル)
25 硝酸イットリウム	3.8 g (0.010 モル)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を

純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B3）の粉末を得た。

このセリア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持量が1.33重量%となるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-1）、Pt担持量が0.33重量%となるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-2）、Pt担持量が0.10重量%となるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-3）、または、Pt担持量が0.67重量%となるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-4）の粉末を得た。

製造例B4

セリウムメトキシプロピレート	32.6 g (0.080 モル)
ジルコニウムメトキシプロピレート	9.0 g (0.020 モル)

上記の成分を、トルエン200 mLに加えて攪拌溶解することにより、混合アルコキシド溶液を調製した。この溶液に脱イオン水80 mLを滴下して、アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去乾固して、結晶前組成物を得た。これを、60℃、24時間通風乾燥した後、電気炉にて、300℃、3時間焼成を行ない、 $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B4）の粉末を得た。

このセリア系複合酸化物の粉末に、硝酸パラジウム溶液を含浸させ、10

0℃で乾燥後、300℃で焼成することにより、Pd担持量が3.30重量%となるPd担持セリア系複合酸化物（製造例B4-1）の粉末を得た。

製造例B5

セリウムメトキシプロピレート 12.2g (0.030モル)

5 ジルコニウムメトキシプロピレート 31.5g (0.070モル)

上記の成分を、トルエン200mLに加えて攪拌溶解することにより、混合アルコキシド溶液を調製した。この溶液に脱イオン水80mLを滴下して、アルコキシドを加水分解した。加水分解された溶液から、トルエンおよび脱イオン水を留去乾固して、結晶前組成物を得た。これを、60℃、24時間通風乾燥した後、電気炉にて、300℃、3時間焼成を行ない、 $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B5）の粉末を得た。

このセリア系複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持量が2.00重量%、Rh担持量が1.70重量%となるPt-Rh担持セリア系複合酸化物（製造例B5-1）、または、Pt担持量が2.00重量%、Rh担持量が1.00重量%となるPt-Rh担持セリア系複合酸化物（製造例B5-2）の粉末を得た。

(3) θ アルミナの製造

20 製造例C2

アルミニウムメトキシエチレート 60.6g (0.240モル)

ランタンメトキシエチレート 0.55g (0.0015モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン300mLを加えて攪拌溶解させることにより、ALLa均一混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により灰色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去

して、A l L a 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて1000℃で4時間熱処理することによって、ランタン含有量が、 La_2O_3 として2.0重量%となるランタン含有 θ アルミナ（製造例C2）

5 の粉末を得た。

製造例C3

アルミニウムメトキシエチレート 59.4 g (0.236 モル)

ランタンメトキシエチレート 1.1 g (0.003 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン300 mLを加えて攪拌溶解させることにより、A l L a 均一混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により灰色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、A l L a 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて1000℃で4時間熱処理することによって、ランタン含有量が、 La_2O_3 として4.0重量%となるランタン含有 θ アルミナ（製造例C3）の粉末を得た。

このランタン含有 θ アルミナの粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持量が1.00重量%、Rh担持量が0.17重量%となるPt-Rh担持ランタン含有 θ アルミナ（製造例C3-1）の粉末を得た。

製造例C4

25 アルミニウムメトキシエチレート 44.6 g (0.177 モル)

ランタンメトキシエチレート 2.2 g (0.006 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン300 mL

Lを加えて攪拌溶解させることにより、A 1 L a 均一混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この溶液に、脱イオン水 2 0 0 m L を約 1 5 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により灰色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、A 1 L a 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、6 0 °C にて 2 4 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 1 0 0 0 °C で 4 時間熱処理することによって、ランタン含有量が、L a ₂ O₃ として 1 0 . 0 重量% となるランタン含有 θ アルミナ（製造例 C 4）の粉末を得た。

10 製造例 C 5

アルミニウムメトキシエチレート 5 9 . 4 g (0 . 2 3 6 モル)

バリウムメトキシエチレート 0 . 9 5 g (0 . 0 0 3 3 モル)

上記の成分を、5 0 0 m L 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 3 0 0 m L を加えて攪拌溶解させることにより、A 1 B a 均一混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この溶液に、脱イオン水 2 0 0 m L を約 1 5 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により灰色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、A 1 B a 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、6 0 °C にて 2 4 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 1 0 0 0 °C で 4 時間熱処理することによって、バリウム含有量が、B a O として 4 . 0 重量% となるバリウム含有 θ アルミナ（製造例 C 5）の粉末を得た。

製造例 C 6

θ アルミナ（比表面積 9 8 . 4 m²/g、以下同じ。）の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、1 0 0 °C で乾燥後、5 0 0 °C で焼成することにより、P t 担持量が 0 . 3 1 重量% となる P t 担持 θ アルミナ（製造例 C 6）を得た。

製造例 C 7

θ アルミナの粉末に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Rh 担持が0.188重量%となるRh 担持 θ アルミナ（製造例 C 7）を得た。

5 製造例 C 8

θ アルミナの粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が0.40重量%、Rh 担持量が0.10重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-1）、Pt 担持量が0.50重量%、Rh 担持量が0.10重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-2）、Pt 担持量が0.50重量%、Rh 担持量が0.17重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-3）、Pt 担持量が0.57重量%、Rh 担持量が0.14重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-4）、Pt 担持量が0.43重量%、Rh 担持量が0.21重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-5）、Pt 担持量が0.33重量%、Rh 担持量が1.33重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-6）、または、Pt 担持量が1.50重量%、Rh 担持量が0.67重量%となるPt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-7）の粉末を得た。

20 製造例 C 9

θ アルミナの粉末に、硝酸パラジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pd 担持量が0.40重量%となるPd 担持 θ アルミナ（製造例 C 9-1）、または、Pd 担持量が1.10重量%となるPd 担持 θ アルミナ（製造例 C 9-2）の粉末を得た。

25 (4) γ アルミナの製造

製造例 C 10

アルミニウムメトキシエチレート 59.4 g (0.236 モル)

ランタンメトキシエチレート 1. 1 g (0. 003 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 300 mL を加えて攪拌溶解させることにより、AlLa 均一混合アルコキシド溶液を調製した。次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて
5 滴下した。そうすると、加水分解により灰色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、AlLa 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 850℃で 2 時間熱処理することによって、ランタン含有量が、La
10 $_2$ O $_3$ として 4. 0 重量%となるランタン含有 γ アルミナ (製造例 C10) の粉末を得た。

このランタン含有 γ アルミナの粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt 担持量が 0. 33 重量%、Rh 担持量が 0. 25 重量%となる Pt-Rh 担持ランタン含有 γ アルミナ (製造例 C10-1)、Pt 担持量が 2. 00 重量%、Rh 担持量が 0. 20 重量%となる Pt-Rh 担持ランタン含有 γ アルミナ (製造例 C10-2) の粉末を得た。

製造例 C11

γ アルミナ (比表面積 200 m 2 /g、以下同じ。) の粉末に、硝酸パラ
20 ジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pd 担持量が 1. 60 重量%となる Pd 担持 γ アルミナ (製造例 C11-1)、Pd 担持量が 1. 63 重量%となる Pd 担持 γ アルミナ (製造例 C11-2)、または、Pd 担持量が 0. 44 重量%となる Pd 担持 γ アルミナ
25 (製造例 C11-3) の粉末を得た。

製造例 C12

γ アルミナの粉末に、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、

500℃で焼成することにより、Rh担持が1.58重量%となるRh担持γアルミナ（製造例C12）を得た。

製造例C13

γアルミナの粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、次いで、硝酸ロジウム溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持量が1.00重量%、Rh担持量が0.57重量%となるPt-Rh担持γアルミナ（製造例C13-1）、Pt担持量が2.00重量%、Rh担持量が0.20重量%となるPt-Rh担持γアルミナ（製造例C13-2）、または、Pt担持量が0.67重量%、Rh担持量が0.42重量%となるPt-Rh担持γアルミナ（製造例C13-3）の粉末を得た。

(5) SrZrO₃の製造

製造例D1

オキシ塩化ジルコニウム	33.7g (0.100モル)
15 硝酸ストロンチウム	28.4g (0.100モル)

上記の成分を、脱イオン水100mLに溶解して混合塩水溶液を調製した。炭酸ナトリウム25.0gを脱イオン水200mLに溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、1200℃で3時間焼成した。その後、アトリッションミルにより48時間乾式粉碎することにより、SrZrO₃（製造例D1）の粉末を得た。

(6) LaAlO₃の製造

製造例E1

25 硝酸ランタン	43.3g (0.100モル)
硝酸アルミニウム	37.5g (0.100モル)

上記の成分を、脱イオン水100mLに溶解して混合塩水溶液を調製した

。炭酸ナトリウム 25.0 g を脱イオン水 200 mL に溶解して調製したアルカリ性水溶液に、上記の混合塩水溶液を徐々に滴下して共沈物を得た。この共沈物を十分に水洗して濾過した後、80℃で真空乾燥し十分に乾燥させた。その後、800℃で1時間仮焼することにより、 LaAlO_3 （製造例 E1）の粉末を得た。

実施例 PA-1

1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

10 マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeMnPd を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFeMnPd 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 2 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

25 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末

を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 ϕ 80mm×95mmのコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が150g、 θ アルミナが50gとなるように注入し、
5 均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPdの含有量は、3.26gであった。

実施例PA-2

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | | |
|----|---------------|-----------------|
| 10 | ランタンエトキシエチレート | 40.6g (0.100モル) |
| | 鉄エトキシエチレート | 30.7g (0.095モル) |

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を
15 トルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200mLにいて、前記の丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。
20 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で
25 1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナとが、重量比

で 3 : 1 の割合となるように調製した。

2) 排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られた粉末を、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 400 セル、 ϕ 80 mm \times 95 mm のコーゼライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが 200 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pd の含有量は、3.26 g であった。

実施例 PA-3

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ランタンエトキシエチレート	40.6 g (0.100 モル)
鉄エトキシエチレート	18.4 g (0.057 モル)
マンガンエトキシエチレート	8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeMnRh を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFeMnRh 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 2 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 ϕ 80 mm \times 95 mmのコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が150 g、 θ アルミナが50 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するRhの含有量は、3.15 gであった。

実施例PA-4

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート	32.5 g (0.080 モル)
プラセオジウムエトキシエチレート	8.2 g (0.020 モル)
鉄エトキシエチレート	24.2 g (0.075 モル)
チタニウムエトキシエチレート	8.1 g (0.020 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaPrFeTiRhを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200 mLにいて、上記で得られた均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去

して、 LaPrFeTiRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、 60°C にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.80}\text{Pr}_{0.20}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.20}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で 3 : 1 の割合となるように調製した。

2) 排ガス浄化用触媒の製造

10 上記で得られた粉末を、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 400 セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが 200 g となるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で
15 焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Rh の含有量は、3.16 g であった。

実施例 PA-5

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

硝酸ランタン 43.3 g (0.100 モル)
20 硝酸鉄 38.4 g (0.095 モル)
硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4.478 質量%) 11.5 g (Rh 換算で 0.51 g、0.005 モル相当)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を
25 純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引

きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で
5 解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

次いで、このペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持ペロブスカイト型複合酸化物を得た。なお、このPt担持ペロブスカイト型複合酸化物のPt担持量は、1.00重量%であった。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末
15 を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が150g、 θ アルミナが50gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、
20 、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するRhの含有量は、3.15g、Ptの含有量は、1.50gであった。

実施例PA-6

1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

25 硝酸ランタン	39.0g (0.090モル)
硝酸ストロンチウム	2.8g (0.010モル)
硝酸鉄	23.0g (0.057モル)

硝酸マンガン 10.9 g (0.038 モル)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分 8.50 質量%) 11.48 g
(Pt 換算で 0.975 g、0.005 モル相当)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、
5 混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を
純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合
塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引
きしながら 60~80℃ の湯浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が飴
10 状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250℃ で 1
時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で 300℃ で 3 時間焼成し、乳鉢で
解砕した後、再び、大気中で 700℃ で 3 時間焼成することにより、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型
15 複合酸化物の粉末を得た。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化
用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末
を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、
20 スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル/400 セル、 ϕ 80 mm \times
95 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブス
カイト型複合酸化物が 60 g、 θ アルミナが 50 g となるように注入し、均
一にコーティングし、100℃ で乾燥後、500℃ で焼成することにより、
排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リッ
25 トルに対する Pt の含有量は、2.39 g であった。

実施例 PA-7

1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンメトキシエチレート 34.6 g (0.095 モル)
アルミニウムメトキシエチレート 21.4 g (0.085 モル)
マンガンメトキシエチレート 2.0 g (0.010 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mL
5 Lを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。
そして、銀アセチルアセトナート1.04 g (0.005 モル)、白金アセチルアセトナート1.965 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAgAlMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

10 そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200 mLにいて、上記で得られた均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
15 して、 LaAgAlMnPt 複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ
20 アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で54 : 50の割合となるように調製した。

2) 排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られた粉末を、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加
25 えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが104 gと

なるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、2.41gであった。

実施例PA-8

5 1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ネオジウムメトキシプロピレート 32.9g (0.080モル)

バリウムメトキシプロピレート 3.2g (0.001モル)

マグネシウムメトキシプロピレート 2.0g (0.010モル)

アルミニウムメトキシプロピレート 25.0g (0.085モル)

- 10 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート3.93g (0.010モル)、ロジウムアセチルアセトナート2.00g (0.005モル)をトルエン200mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に
15 加えて、NdBaMgAlPtRhを含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、NdBaMgAlPtRh複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで
20 、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で2時間熱処理することによって、Nd_{0.80}Ba_{0.10}Mg_{0.10}Al_{0.85}Pt_{0.10}Rh_{0.05}O₃からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

- ##### 25 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、

スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が28g、 θ アルミナが50gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、

5 排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、2.41g、Rhの含有量は、0.66gであった。

実施例PA-9

1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

10 硝酸ランタン 39.0g (0.090モル)
 硝酸ストロンチウム 2.8g (0.010モル)
 硝酸鉄 23.0g (0.057モル)
 硝酸マンガン 10.9g (0.038モル)
 ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 11.48g
 15 (Pt換算で0.975g、0.005モル相当)

上記の成分を、純水100mLに溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸50.4g (0.24モル)を純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

20 次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60~80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で
 25 解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

2) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

- 5 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeMnRh を含む均一混合溶液を調製した。

- 10 次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFeMnRh 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、
15 電気炉を用いて650℃で2時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

3) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

- 20 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の各粉末に、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が60 g、ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が9
25 g、ランタン含有 θ アルミナが100 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化

用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pt の含有量は、2. 39 g、Rh の含有量は、0. 19 g であった。

実施例 PA-10

1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

5	ランタンエトキシエチレート	40. 6 g (0. 100 モル)
	鉄エトキシエチレート	30. 7 g (0. 095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1. 52 g (0. 005 モル) を
10 トルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
15 して、LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

2) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

20	硝酸ランタン	43. 3 g (0. 100 モル)
	硝酸鉄	38. 4 g (0. 095 モル)

硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4. 478 質量%) 11. 5 g (Rh 換算で 0. 51 g、0. 005 モル相当)

上記の成分を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、
25 混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸 50. 4 g (0. 24 モル) を純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

5 その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

3) 排ガス浄化用触媒の製造

10 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の各粉末に、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ の
15 コージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が138g、ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が9g、ランタン含有 θ アルミナが100gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排
20 ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPdの含有量は、2.41g、Rhの含有量は、0.19gであった。

実施例PA-11

1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

25 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を

トルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 5 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

10 2) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

ランタンメトキシエチレート 34.6 g (0.095 モル)

アルミニウムメトキシエチレート 21.4 g (0.085 モル)

マンガンメトキシエチレート 2.0 g (0.010 モル)

- 15 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、銀アセチルアセトナート 1.04 g (0.005 モル)、白金アセチルアセトナート 1.965 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAgAlMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

- 20 次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 25 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaAgAlMnPt 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

3) 排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の各粉末に、Rhが0.50重量%担持された $Zr_{0.79}Ce_{0.16}La_{0.01}Nd_{0.04}Oxide$ からなるRh担持ジルコニア系複合酸化物の粉末（製造例A1-1）、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 95\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が92g、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が11.2g、Rh担持ジルコニア系複合酸化物が40g、 θ アルミナが100gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、0.50g、Pdの含有量は、2.00g、Rhの含有量は、0.20gであった。

15 実施例QA-12

1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の製造

硝酸ランタン 43.3g (0.100モル)

硝酸鉄 36.4g (0.090モル)

20 硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.399質量%）24.5g（Pd換算で1.06g、0.010モル相当）

上記の成分を、純水100mLに溶解して、均一に混合することにより、混合塩水溶液を調製した。次いで、クエン酸50.4g（0.24モル）を純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、クエン酸混合塩水溶液を調製した。

25 次いで、このクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1

時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、乳鉢で混合することにより、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが混合された排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で1:2の割合となるように調製した。

実施例QA-13

パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

硝酸ランタン 43.3 g (0.100 モル)

硝酸鉄 38.4 g (0.095 モル)

硝酸パラジウム水溶液 (Pd分4.399質量%) 12.1 g (Pd換算で0.53 g、0.005 モル相当)

上記の成分を、脱イオン水200 mLに溶解して混合塩水溶液を調製した。次いで、 θ アルミナの粉末73.4 gを、この混合塩水溶液に加えて攪拌混合し、炭酸アンモニウム水溶液を、混合塩水溶液のpHが10になるまで滴下して共沈物を得た。この共沈物を1時間攪拌混合後、濾過して、十分に水洗した後、120℃にて12時間通風乾燥後、大気中で700℃で3時間焼成することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の

粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で1:3の割合となるように調製した。

実施例QA-14

- 5 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

ランタンメトキシプロピレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄メトキシプロピレート 30.7 g (0.095 モル)

- 10 上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル)をトルエン20 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

- 15 次いで、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末98.0 gを、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 20 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、ランタン含有 θ アルミナ中に均一に分散したLaFePdを含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

- 25 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1:4の割合となるように調製した。

実施例QA-15

パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

ランタンメトキシプロピレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄メトキシプロピレート 30.7 g (0.095 モル)

5 上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル)をトルエン20 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

10 次いで、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末24.5 gを、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

15 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、ランタン含有 θ アルミナ中に均一に分散したLaFePdを含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

20

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1:1の割合となるように調製した。

実施例QA-16

25 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

ランタンメトキシプロピレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄メトキシプロピレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンメトキシプロピレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) を
5 トルエン 20 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeMnRh を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、ランタン含有 θ アルミナ (ランタン含有量 2.0 重量%) (製造例 C 2) の粉末 220 g を、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。
10

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、ランタン含有 θ アルミナ中に均一に分散した LaFeMnRh を含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。
15

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 1 : 9 の割合となるように調製した。

20 実施例 QA-17

ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

ランタンメトキシプロピレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄メトキシプロピレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) を
25

トルエン 20 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量 10.0 重量%）（製造例 C4）の粉末 36.8 g を、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後
5、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、ランタン含有 θ アルミナ中に均一に分散した LaFeRh を含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレ
10 に移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミ
15 ナとが、重量比で 2 : 3 の割合となるように調製した。

実施例 QA-18

白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス
浄化用触媒の製造

20	ランタンメトキシプロピレート	38.6 g (0.095 モル)
	鉄メトキシプロピレート	18.4 g (0.057 モル)
	マンガンメトキシプロピレート	8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート 1.965 g (0.005 モル)、銀
25 アセチルアセトナート 1.53 g (0.005 モル) をトルエン 40 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaAgFeMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量10.0重量%）（製造例C4）の粉末24.5gを、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 5 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、ランタン含有 θ アルミナ中に均一に分散したLaAgFeMnPtを含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。
- 10

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1:1の割合となるように調製した。

実施例QA-19

- 15 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持および排ガス浄化用触媒の製造

ランタンメトキシプロピレート 36.6g (0.090モル)

カルシウムメトキシプロピレート 2.2g (0.010モル)

鉄メトキシプロピレート 29.1g (0.090モル)

- 20 上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート3.93g (0.010モル)をトルエン40mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCaFePtを含む均一混合溶液を調製した。

- 25 次いで、 θ アルミナの粉末98.7gを、この均一混合溶液に加えて攪拌混合した後、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 θ アルミナ中に均一に分散した LaCaFePt を含むペロブスカイト型複合酸化物の混合物を得た。次いで、この混合物を、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800°C で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で1:4の割合となるように調製した。

10 実施例RA-20

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | |
|---------------|-------------------|
| ランタンエトキシエチレート | 40.6 g (0.100 モル) |
| 鉄エトキシエチレート | 30.7 g (0.095 モル) |

上記の成分を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A2）の粉末をトルエン200 mLにいて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、

電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

- 5 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2：8の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

- 10 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル／600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が150g、 θ アルミナが150gとなるように注入
15 し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPdの含有量は、0.66gであった。

実施例RA-21

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- 20 ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)
 鉄エトキシエチレート 18.4g (0.057モル)
 マンガンエトキシエチレート 8.9g (0.038モル)

- 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。
- 25 そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeMnPd を含む均一混合溶液を調製した

そして、 $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 3）の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 5 次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 $LaFeMnPd$ 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気
10 中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.57}Mn_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

- 15 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複
20 合酸化物の粉末に、Pt が 0.25 重量% 担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1-1）の粉末、および、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニ
25 カム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 150 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 60 g、 θ アルミナが 90 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃

で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、0.15g、Pdの含有量は、0.66gであった。

実施例RA-22

- 5 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 18.4g (0.057モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9g (0.038モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeMnPdを含む均一混合溶液を調製した。

- 15 そして、 $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A4）の粉末をトルエン200mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 20 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFeMnPd複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.57}Mn_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。
- 25

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2 : 8の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

- 5 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B1）の粉末、および、Rhが0.188重量%担持された θ アルミナからなるRh担持 θ アルミナ（製造例C7）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が150g、セリア系複合酸化物が70g、Rh担持 θ アルミナが80gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、
10
15 排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPdの含有量は、0.66g、Rhの含有量は、0.15gであった。

実施例RA-23

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
20 ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)
鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

- 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を
25 トルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $\text{Zr}_{0.70}\text{Ce}_{0.20}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジル

コニア系複合酸化物（製造例 A 5）の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 5 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、 60°C にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $\text{Zr}_{0.70}\text{Ce}_{0.20}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。
- 10

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

- 15 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

- 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、Pt が 0.2 重量% および Rh が 0.3 重量% 担持された $\text{Zr}_{0.76}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-1）の粉末、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例 B 1）の粉末、および、Pt が 0.4 重量% および Rh が 0.1 重量% 担持された θ アルミナからなる Pt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-1）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを
- 20
- 25 調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 150 g、Pt-Rh 担

持ジルコニア系複合酸化物が 30 g、セリア系複合酸化物が 50 g、Pt-Rh 担持 θ アルミナが 60 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pt の含有量は、0.30 g、Pd の含有量は、0.66 g、Rh の含有量は、0.15 g であった。

実施例 RA-24

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

10 セリウムエトキシエチレート 4.1 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 29.1 g (0.090 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、ロジウムアセチルアセトナート 4.00 g (0.010 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCeFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Y_{0.05}O_{xide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A7）の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

20 次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaCeFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $La_{0.9}Ce_{0.10}Fe_{0.90}Rh_{0.10}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担

持された $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 1 : 9 の割合となるように調製した。

5 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを
10 、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 150 g、 θ アルミナが 150 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体
15 1 リットルに対する Rh の含有量は、0.63 g であった。

実施例 RA-25

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

	ランタンエトキシエチレート	36.6 g (0.090 モル)
	セリウムエトキシエチレート	4.1 g (0.010 モル)
20	鉄エトキシエチレート	30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アル
25 コキシド溶液に加えて、 $LaCeFeRh$ を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ (ランタン含有量 10.0 重量%) (製造例 C4) の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均

一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCeFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例 B1）の粉末および Pt が 0.50 重量% および Rh が 0.10 重量% 担持された θ アルミナからなる Pt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C8-2）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 150 g、セリア系複合酸化物が 90 g、Pt-Rh 担持 θ アルミナが 60 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pt の含有量は、0.30 g、Rh の含有量は、0.69 g（ペロブスカイト型複合酸化物中 0.

63 g、 θ アルミナ 0.06 g) であった。

実施例 RA-26

1) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

5 鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 10.0 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 SrZrO_3 (製造例 D1) の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

15 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散している SrZrO_3 を得た。次いで、この結晶前組成物が分散している SrZrO_3 を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と SrZrO_3 とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化
25 用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末に、Pt が 0.15 重量% および Rh が 0.15 重量% 担持された Zr

0.79 Ce_{0.16} La_{0.01} Nd_{0.04} Oxide からなる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 1-2）の粉末、Pt が 0.20 重量% 担持された Ce_{0.40} Zr_{0.50} Y_{0.10} Oxide からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 2-1）の粉末、および、Pt が 0.50 重量% および Rh が 0.10 重量% 担持された θ アルミナ からなる Pt-Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8-2）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 ϕ 86 mm \times 104 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO₃ が 150 g、Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 60 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 30 g、Pt-Rh 担持 θ アルミナ が 60 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pt の含有量は、0.45 g（セリア系複合酸化物上 0.06 g、ジルコニア系複合酸化物上 0.09 g、 θ アルミナ上 0.30 g）、Rh の含有量は、0.78 g（ペロブスカイト型複合酸化物中 0.63 g、ジルコニア系複合酸化物上 0.09 g、 θ アルミナ上 0.06 g）であった。

実施例 RA-27

- 1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | |
|----------------|-------------------|
| ランタンエトキシエチレート | 36.6 g (0.090 モル) |
| カルシウムエトキシエチレート | 2.2 g (0.010 モル) |
| 鉄エトキシエチレート | 29.1 g (0.090 モル) |
- 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート 3.93 g (0.010 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキ

シド溶液に加えて、 LaCaFePt を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A7）の粉末をトルエン200mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 5 次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCaFePt 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気
10 中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

- 15 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で1：9の割合となるように調製した。

2）ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が75g、 θ アルミナが150gとなるように注入し
20 、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、0.59gであった。

実施例 R A - 2 8

1) 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

カルシウムエトキシエチレート 2.2 g (0.010 モル)

5 鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、白金アセチルアセトナート1.965 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCaFePtを含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量10.0重量%）（製造例C4）の粉末をトルエン200 mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。

15 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaCaFePt複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気
20 中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で2:8の割合となるように調製した。

25 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ

アルミナの粉末に、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B1）の粉末およびPtが0.50重量%およびRhが0.17重量%担持された θ アルミナからなるPt-Rh担持 θ アルミナ（製造例C8-3）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが75g、セリア系複合酸化物が90g、Pt-Rh担持 θ アルミナが60gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、0.91g（ペロブスカイト型複合酸化物中0.61g、 θ アルミナ上0.30g）、Rhの含有量は、0.10gであった。

実施例RA-29

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | |
|--------|-----------------|
| 硝酸ランタン | 43.3g (0.100モル) |
| 硝酸鉄 | 23.0g (0.057モル) |
| 硝酸マンガン | 10.9g (0.038モル) |
- 硝酸パラジウム水溶液（Pd分4.399質量%）12.1g（Pd換算で0.53g、0.005モル相当）

上記の成分を、純水100mLに溶解して、均一に混合することにより混合塩水溶液を調整した。次いで、クエン酸50.4g（0.24モル）を純水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、LaFeMnPdを含むクエン酸混合塩水溶液を調製した。

- 次いで、 $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A8）の粉末に、純水200mLを加え、それに、さらにLaFeMnPdを含むクエン酸混合塩水溶液を加えて攪拌混合

した後、ロータリーエバポレータで真空引きしながら60～80℃の湯浴中にて蒸発乾固させ、3時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に250℃で1時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

5 その後、このクエン酸錯体を、大気中で300℃で3時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で700℃で3時間焼成することにより、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

10 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2：8の割合となるように調製した。

2) ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090モル)

セリウムエトキシエチレート 4.1 g (0.010モル)

15 鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00g(0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アル

20 コキシド溶液に加えて、 LaCeFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ(ランタン含有量4.0重量%) (製造例C3)の粉末をトルエン200mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。

25 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCeFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン

含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で2 : 8の割合となるように調製した。

3) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末およびペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、Ptが0.50重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B1-2）の粉末および θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/400セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が50g、ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが50g、Pt担持セリア系複合酸化物が60g、 θ アルミナが40gとなるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、0.30g、Pdの含有量は、0.22g、Rhの含有量は、0.26gであった。

実施例RA-29-1

1) パラジウム担持ペロブスカイト型複合酸化物の製造

硝酸ランタン

43.3g (0.100モル)

硝酸鉄

40.4 g (0.100 モル)

上記の硝酸ランタンを純水 100 mL に溶解した水溶液と、上記の硝酸鉄をイオン交換水 30 mL に溶解した水溶液とを、均一に混合することにより混合塩水溶液を調整した。次いで、クエン酸 38.4 g (0.20 モル) を

5 イオン交換水に溶解して、この溶液を、上記の混合塩水溶液に加えて、La Fe を含むクエン酸混合塩水溶液を調製した。

次いで、La Fe を含むクエン酸混合塩水溶液を、ロータリーエバポレータで真空引きしながら 60 ~ 80 °C の湯浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が飴状になった時点で湯浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 2

10 50 °C で 1 時間真空乾燥することにより、クエン酸錯体を得た。

その後、このクエン酸錯体を、大気中で 400 °C で 3 時間焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、大気中で 700 °C で 3 時間焼成することにより、La_{1.00}Fe_{1.00}O₃ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

このペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、硝酸パラジウム溶液を含浸させ、100 °C で乾燥後、500 °C で焼成することにより、Pd 担持量が 2.20 重量% となるパラジウム担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られた Pd が担持されたパラジウム担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、Pt が 0.20 重量% および Rh が 0.30 重量% 担持された Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide からなる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物 (製造例 A6-1)、Pt が 1.00 重量% 担持された Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide からなるセリア系複合酸化物 (製造例 B1-3) の粉末、および、θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 400 セル、φ 86 mm × 104 mm のコー

20

25

ジェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、パラジウム担持ペロブスカイト型複合酸化物が 30 g、Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 40 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 50 g、 θ アルミナが 50 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する Pt の含有量は、0.58 g、Pd の含有量は、0.66 g、Rh の含有量は、0.12 g であった。

実施例 RA-30

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | | |
|----|----------------|-------------------|
| 10 | ランタンメトキシプロピレート | 40.6 g (0.100 モル) |
| | 鉄メトキシプロピレート | 30.7 g (0.095 モル) |

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 20 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ (ランタン含有量 4.0 重量%) (製造例 C3) の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 20 次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800℃で 1 時間熱処理することによって、La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたラン

タン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1 : 1の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化

5 用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、Ptが1.00重量%およびRhが1.00重量%担持された $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A6-2）の粉末、Ptが1.00重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-3）の粉末およびPtが0.57重量%およびRhが0.14重量%担持された θ アルミナからなるPt-Rh担持 θ アルミナ（製造例C8-4）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが30g、Pt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物が30g、Pt担持セリア系複合酸化物が80g、Pt-Rh担持 θ アルミナが70gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、1.50g、Pdの含有量は、0.33g、Rhの含有量は、0.40gであった。

実施例RA-31

1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
 25 ランタンメトキシプロピレート 40.6g (0.100モル)
 鉄メトキシプロピレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200

mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 20 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

- 5 そして、ランタン含有 θ アルミナ (ランタン含有量 4.0 重量%) (製造例 C 3) の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 10 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800℃で 1 時間熱処理することによって、La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 1 : 1 の割合となるように調製した。

- 2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化
20 用触媒の製造

- 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、Pt が 1.00 重量% 担持された Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide からなる Pt 担持セリア系複合酸化物 (製造例 B 1-3) の粉末、および、Pt が 1.00 重量% および Rh が 0.57 重量% 担持された γ アルミナからなる Pt-Rh 担持 γ アルミナ (製造例 C 13-1) の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 ϕ 86

mm×104mmのコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが30g、Pt担持セリア系複合酸化物が80g、Pt-Rh担持 γ アルミナが70gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、1.50g、Pdの含有量は、0.33g、Rhの含有量は、0.40gであった。

実施例RA-32

- 1) パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
- | | | |
|----|----------------|-----------------|
| 10 | ランタンメトキシプロピレート | 40.6g (0.100モル) |
| | 鉄メトキシプロピレート | 30.7g (0.095モル) |

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)

15 をトルエン20mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 α アルミナの粉末をトルエン200mLにといいて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。
- 20 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している α アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している α アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800℃で

25 1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された α アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と α アルミナとが、重量

比で1 : 2の割合となるように調製した。

2) ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への混合および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された α アルミナの粉末に、Ptが1.00重量%およびRhが1.00重量%担持された $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A6-2）の粉末、Ptが1.38重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-9）の粉末、および、 γ アルミナの粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された α アルミナが45g、Pt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物が40g、Pt担持セリア系複合酸化物が80g、 γ アルミナが70gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は、1.50g、Pdの含有量は、0.33g、Rhの含有量は、0.40gであった。

実施例RC-1

1) 内側層の形成

1) -1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を

トルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A4）の粉末をトルエン200mLにといて、
5 さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系
10 複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸
15 化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2：8の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複
20 合酸化物の粉末、Ptが0.30重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-4）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル／600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体
25 1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が75g、Pt担持セリア系複合酸化物が50g、 θ アルミナが70gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、

500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

- Ptが0.30重量%およびRhが1.40重量%担持された $Zr_{0.76}Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide$ からなるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A6-3）の粉末、Ptが0.50重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-2）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージエライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物が50g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、 θ アルミナが50gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。
- 得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Ptが0.15g、Pdが0.33g、外側層において、Ptが0.30g、Rhが0.70gであった。

実施例RC-2

1) 内側層の形成

- 1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

- 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合ア

ルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 SrZrO_3 （製造例D1）の粉末をトルエン200mLにとい
て、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。

5 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散している SrZrO_3
を得た。次いで、この結晶前組成物が分散している SrZrO_3 を、シャー
レに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650
10 ℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ か
らなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末を得た
。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と SrZrO_3 とが、重
量比で2：8の割合となるように調製した。

15 1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の
粉末、Ptが0.30重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$
からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-4）の粉末、 θ ア
ルミナの粉末、および、 BaSO_4 の粉末に、脱イオン水を混合して、さら
20 にアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを
、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニ
カム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された
 SrZrO_3 が75g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、 θ アルミナが
70g、 BaSO_4 が20gとなるように注入し、均一にコーティングし、
25 100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Ptが0.30重量%およびRhが1.40重量%担持された $\text{Zr}_{0.76}$

Ce_{0.18}La_{0.02}Nd_{0.04}Oxide からなる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A 6-3）の粉末、Pt が 0.50 重量% 担持された Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1-2）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 ϕ 86 mm \times 104 mm のコージエライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 50 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 30 g、 θ アルミナが 50 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pt が 0.15 g、Pd が 0.33 g、外側層において、Pt が 0.30 g、Rh が 0.70 g であった。

15 実施例 RC-3

1) 内側層の形成

1) -1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

20 鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物を得た。次いで、この結晶前組成物を、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物の粉末、Ptが0.30重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-4）の粉末、 θ アルミナの粉末、および、 BaSO_4 の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が30g、Pt担持セリア系複合酸化物が50g、 θ アルミナが90g、 BaSO_4 が20gとなるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Ptが0.30重量%およびRhが1.40重量%担持された $\text{Zr}_{0.76}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A6-3）の粉末、Ptが0.50重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-2）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物が50g、Pt担持セリア系複合酸化物が40g、 θ アルミナが50gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、10

0℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Ptが0.15g、Pdが0.66g、
5 外側層において、Ptが0.35g、Rhが0.70gであった。

実施例RC-4

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

10	ランタンエトキシエチレート	40.6g (0.100モル)
	鉄エトキシエチレート	30.7g (0.095モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を
15 トルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.65}Ce_{0.30}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A4）の粉末をトルエン200mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

20 次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系
25 複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたZr

0.65 Ce_{0.30} La_{0.02} Y_{0.03} Oxide からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

5 1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末、Pt が 0.80 重量% 担持された Ce_{0.60} Zr_{0.30} Y_{0.10} Oxide からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1 - 5）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 ϕ 86 mm \times 104 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 75 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 20 g、 θ アルミナが 90 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Pt が 0.27 重量% および Rh が 1.33 重量% 担持された Zr_{0.80} Ce_{0.15} La_{0.02} Nd_{0.03} Oxide からなる Pt - Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A9 - 1）の粉末、Pt が 0.80 重量% 担持された Ce_{0.60} Zr_{0.30} Y_{0.10} Oxide からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1 - 5）の粉末、および、Pt が 0.43 重量% および Rh が 0.21 重量% 担持された θ アルミナからなる Pt - Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C8 - 5）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 ϕ 86 mm \times 104 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、Pt - Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 30 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 30 g、Pt - Rh 担持 θ アルミナが 70 g となるよ

うに注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Ptが0.16g、Pdが0.33g、外側層において、Ptが0.62g、Rhが0.55gであった。

実施例RC-5

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 31.0g (0.096モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート1.22g (0.004モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で2 : 8の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末、Ptが0.80重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-5）の粉末、および、 θ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが75g、Pt担持セリア系複合酸化物が20g、 θ アルミナが90gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Rhが0.83重量%担持された $\text{Zr}_{0.80}\text{Ce}_{0.15}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるRh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A9-2）の粉末、Ptが0.80重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-5）の粉末、および、Ptが0.43重量%およびRhが0.21重量%担持された θ アルミナからなるPt-Rh担持 θ アルミナ（製造例C8-5）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Rh担持ジルコニア系複合酸化物が30g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、Pt-Rh担持 θ アルミナが70gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pt が 0.16 g、Pd が 0.26 g、外側層において、Pt が 0.54 g、Rh が 0.40 g であった。

実施例 RC-6

5 1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

10 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

15 そして、 θ アルミナの粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
20 して、LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

25 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で 1 : 1 の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例B1）の粉末、および、 BaSO_4 の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラ

5 リーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが50g、セリア系複合酸化物が30g、 BaSO_4 が20gとなるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、内側層を形成した。

10 2) 外側層の形成

2) -1 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

15 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

20 そして、 LaAlO_3 （製造例E1）の粉末をトルエン200mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去

25 して、 LaFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散している LaAlO_3 を得た。次いで、この結晶前組成物が分散している LaAlO_3 を、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C

℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された LaAlO_3 の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と LaAlO_3 とが、重量比で2:8の割合となるように調製した。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された LaAlO_3 の粉末に、Ptが1.33重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-1）の粉末、および、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された LaAlO_3 が95g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、 θ アルミナが30gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pdが0.80g、外側層において、Ptが0.40g、Rhが0.40gであった。

実施例RC-7

1) 内側層の形成

Ptが0.20重量%担持された $\text{Ce}_{0.40}\text{Zr}_{0.50}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B2-1）の粉末、および、Pdが0.40重量%担持された θ アルミナからなるPd担持 θ アルミナ（製造例C9-1）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600

セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt担持セリア系複合酸化物が30 g、Pd担持 θ アルミナが50 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

5 2) 外側層の形成

2) -1 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

ストロンチウムエトキシエチレート 2.7 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 29.1 g (0.090 モル)

10 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート1.965 g (0.005 モル)、ロジウムアセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液
15 に加えて、LaSrFePtRhを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 SrZrO_3 (製造例D1)の粉末をトルエン200 mLにとい
て、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

20 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaSrFePtRh複合酸化物の結晶前組成物が分散している SrZrO_3 を得た。次いで、この結晶前組成物が分散している SrZrO_3 を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.05}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末を得た。
25

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と SrZrO_3 とが、重

量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末に、Pt が 0.15 重量% および Rh が 0.15 重量% 担持された $\text{Zr}_{0.79}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.01}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなる Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物（製造例 A1-2）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 が 75 g、Pt-Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 60 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pt が 0.06 g、Pd が 0.20 g、外側層において、Pt が 0.68 g（ペロブスカイト型複合酸化物中 0.59 g、ジルコニア系複合酸化物上 0.09 g）、Rh が 0.40 g（ペロブスカイト型複合酸化物中 0.31 g、ジルコニア系複合酸化物上 0.09 g）であった。

20 実施例 RC-8

1) 内側層の形成

Pd が 1.60 重量% 担持された γ アルミナからなる Pd 担持 γ アルミナ（製造例 C11-1）の粉末、 $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるセリア系複合酸化物（製造例 B3）の粉末、および、 BaSO_4 の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、Pd 担持 γ

アルミナが50 g、セリア系複合酸化物が30 g、 BaSO_4 が20 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層の形成

5 2) - 1 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

ストロンチウムエトキシエチレート 2.7 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mL
10 Lを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。
そして、白金アセチルアセトナート1.965 g (0.005 モル)をトル
エン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコ
キシド溶液に加えて、 LaSrFePt を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジル
15 コニア系複合酸化物（製造例A7）の粉末をトルエン200 mLにといて、
さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
20 して、 LaSrFePt 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニ
ア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニ
ア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気
中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}$
 $\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が
25 担持された $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジル
コニア系複合酸化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化

物とが、重量比で2 : 8の割合となるように調製した。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、Ptが0.33重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-2）の粉末、および、Ptが0.33重量%およびRhが1.33重量%担持された θ アルミナからなるPt-Rh担持 θ アルミナ（製造例C8-6）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が63g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、Pt-Rh担持 θ アルミナが30gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pdが0.80g、外側層において、Ptが0.70g、Rhが0.40gであった。

実施例RC-9

20 1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

25 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)を

トルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A4）の粉末をトルエン200mLにといて、
5 さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系
10 複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された
 $\text{Zr}_{0.65}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸
15 化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2：8の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複
20 合酸化物の粉末に、Ptが0.50重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-2）の粉末、および、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6ミル/4
25 00セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が50g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、ランタン含有 θ

アルミナが30gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層の形成

2) - 1 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担

5 持

ランタンエトキシエチレート	40.6g (0.100モル)
鉄エトキシエチレート	12.3g (0.038モル)
アルミニウムエトキシエチレート	11.2g (0.038モル)
マンガンエトキシエチレート	4.4g (0.019モル)

10 上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeAlMnRhを含む均一混合溶液を調製した。

15 た。

そして、SrZrO₃ (製造例D1)の粉末をトルエン200mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

20 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFeAlMnRh複合酸化物の結晶前組成物が分散しているSrZrO₃を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているSrZrO₃を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、La_{1.00}Fe_{0.38}Al_{0.3}

25 ₈Mn_{0.19}Rh_{0.05}O₃からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたSrZrO₃の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とSrZrO₃とが、重

量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 の粉末に、Pt が 1.00 重量% および Rh が 0.17 重量% 担持されたランタン含有 θ アルミナからなる Pt-Rh 担持ランタン含有 θ アルミナ (ランタン含有量 4.0 重量%) (製造例 C3-1) の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 400 セル、 $\phi 86 \text{ mm} \times 104 \text{ mm}$ のコーゼライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持された SrZrO_3 が 50 g、Pt-Rh 担持ランタン含有 θ アルミナが 60 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100°C で乾燥後、500°C で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、Pt が 0.75 g、Pd が 0.22 g、Rh が 0.32 g であった。

実施例 RC-10

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 31.0 g (0.096 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.22 g (0.004 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末をトルエン200 mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。

5 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、
10 電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で2:8の割合となるように調製した。

15 1) - 2 内側層の製造

上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/6
20 00セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが75 g、ランタン含有 θ アルミナが90 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

25 2) 外側層の形成

2) - 1 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持
ランタンエトキシエチレート 38.6 g (0.095モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

- 5 そして、銀アセチルアセトナート 1.04 g (0.005 モル)、白金アセチルアセトナート 1.965 g (0.005 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaAgFeMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

- 10 そして、 $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ (製造例 A10) からなるジルコニア系複合酸化物の粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 15 その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaAgFeMnPt 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $La_{0.95}Ag_{0.05}Fe_{0.57}Mn_{0.38}Pt_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型
20 複合酸化物が担持された $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

- 25 上記で得られたペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、Rh が 0.50 重量% 担持された $Zr_{0.79}Ce_{0.16}La_{0.01}Nd_{0.04}Oxide$ からなる Rh 担持ジルコニア系複合酸化物

(製造例 A 1 - 1) の粉末、Pt が 0. 1 0 重量% 担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物 (製造例 B 1 - 6) の粉末、Pt が 0. 3 3 重量% および Rh が 0. 2 5 重量% 担持されたランタン含有 γ アルミナからなる Pt - Rh 担持ランタン含有 γ アルミナ (ランタン含有量 4. 0 重量%) (製造例 C 1 0 - 1) の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/6 0 0 セル、 ϕ 8 6 mm \times 1 0 4 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 5 0 g、Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 3 0 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 6 0 g、Pt - Rh 担持ランタン含有 γ アルミナが 6 0 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、1 0 0 $^{\circ}C$ で乾燥後、5 0 0 $^{\circ}C$ で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、Pt が 0. 6 5 g、Pd が 0. 2 6 g、Rh が 0. 3 0 g であった。

実施例 RC - 1 1

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 4 0. 6 g (0. 1 0 0 モル)

鉄エトキシエチレート 3 0. 7 g (0. 0 9 5 モル)

上記の成分を、5 0 0 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 2 0 0 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート 1. 5 2 g (0. 0 0 5 モル) をトルエン 1 0 0 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、La Fe Pd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末をトルエン200 mLにといいて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。

5 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、
10 電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1:1の割合となるように調製した。

15 1) - 2 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

ストロンチウムエトキシエチレート 2.7 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

20 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液（Pt分8.50質量%）11.48 g（Pt換算で0.975 g、0.005 モル）をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加
25 えて、 LaSrFeMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末をトルエン200 mLにといいて、さらに丸底フラスコの均一

混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaSrFeMnPt 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 1 : 1 の割合となるように調製した。

1) - 3 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末および白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、ランタン含有 γ アルミナ（ランタン含有量 4.0 重量%）（製造例 C10）の粉末、および、 BaSO_4 の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 ϕ 8 mm \times 104 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 24 g、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 20 g、ランタン含有 γ アルミナが 40 g、 BaSO_4 が 20 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層の形成

2) - 1 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担

持

ランタンエトキシエチレート	40.6 g (0.100 モル)
鉄エトキシエチレート	24.6 g (0.076 モル)
マンガンエトキシエチレート	4.4 g (0.019 モル)

- 5 上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeMnRhを含む均一混合溶液を調製した。
- 10 そして、SrZrO₃（製造例D1）の粉末をトルエン200 mLにいて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
- 15 して、LaFeMnRh複合酸化物の結晶前組成物が分散しているSrZrO₃を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているSrZrO₃を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、La_{1.00}Fe_{0.76}Mn_{0.19}Rh_{0.05}O₃からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたSrZrO₃
- 20 の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とSrZrO₃とが、重量比で1:2の割合となるように調製した。

- 次いで、このロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたSrZrO₃の粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させ、100℃
- 25 で乾燥後、500℃で焼成することにより、Pt担持ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物担持SrZrO₃を得た。なお、このPt担持ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物担持SrZrO₃のPtの担持量は、ロジ

ウム含有ペロブスカイト型複合酸化物に対して、1.33重量%であった。

2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたPt担持ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物担持SrZrO₃の粉末に、Ptが0.50重量%担持されたCe_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}OxideからなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-2）の粉末、ランタン含有γアルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C10）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、φ86mm×104mmのコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt担持ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物担持SrZrO₃が45g、Pt担持セリア系複合酸化物が20g、ランタン含有γアルミナが50gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、Ptが0.70g、Pdが0.26g、Rhが0.32gであった。

実施例RC-12

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合ア

ルコキシド溶液に加えて、 LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末をトルエン200 mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 5 次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有
10 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミ
15 ナとが、重量比で2:8の割合となるように調製した。

1) - 2 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

カルシウムエトキシエチレート 2.2 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

20 上記の成分を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaCaFePt を含む均一混合溶液を調製した。

25 そして、 $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A11）の粉末をトルエン200 mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCaFePt 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、 60°C にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $\text{Zr}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Oxide}$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 8 の割合となるように調製した。

1) - 3 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末および白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、Pt が 0.50 重量% 担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-2）の粉末、および、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量 4.0 重量%）（製造例 C3）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 60 g、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 30 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 20 g、ランタン含有 θ アルミナが 40 g となるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層の形成

2) - 1 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

5 アルミニウムエトキシエチレート 16.8 g (0.057 モル)

マンガンエトキシエチレート 8.9 g (0.038 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

10 そして、ロジウムアセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAlMnRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C3）の粉末をトルエン200 mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

15 次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaAlMnRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.38}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

25 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で1:2の割合となるように調製した。

2) - 2 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 36.6 g (0.090 モル)

カルシウムエトキシエチレート 2.2 g (0.010 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

5 そして、白金アセチルアセトナート2.00 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCaFePtを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A11）の粉末をトルエン200 mLにとい
10 て、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaCaFePt複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気
15 中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $La_{0.90}Ca_{0.10}Fe_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.60}Ce_{0.30}La_{0.05}Nd_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物の粉末を得た。
20

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で2:8の割合となるように調製した。

2) - 3 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末および白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物の粉末に、Ptが0.50重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合
25

酸化物（製造例 B 1 - 2）の粉末、および、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量 4. 0 重量%）（製造例 C 3）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 6 0 0 セル、 ϕ 8 6 mm \times 1 0 4 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 4 5 g、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたジルコニア系複合酸化物が 3 0 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 4 0 g、ランタン含有 θ アルミナが 3 0 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、1 0 0 $^{\circ}$ C で乾燥後、5 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、Pt が 0. 7 8 g、Pd が 0. 2 6 g、Rh が 0. 3 4 g であった。

15 実施例 R C - 1 3

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンメトキシプロピレート 4 0. 6 g (0. 1 0 0 モル)

20 鉄メトキシプロピレート 3 0. 7 g (0. 0 9 5 モル)

上記の成分を、1 0 0 0 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 2 0 0 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1. 5 2 g (0. 0 0 5 モル) をトルエン 1 0 0 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、La Fe Pd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量 4. 0 重量%）（製造例 C 3）の粉末をトルエン 2 0 0 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一

混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、 60°C にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 1 : 1 の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、Pt が 0.33 重量% 担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-7）の粉末、および、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 28 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 60 g、 θ アルミナが 70 g となるように注入し、均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、内側層を形成した。

25 2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Pt が 0.27 重量% および Rh が 1.33 重量% 担持された $\text{Zr}_{0.76}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{Oxide}$ からなる Pt-Rh 担持ジルコニ

ア系複合酸化物（製造例A 6－4）の粉末、Ptが0.33重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B 1－7）の粉末、および、Ptが0.31重量%担持された θ アルミナからなるPt担持 θ アルミナ（製造例C 6）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt－Rh担持ジルコニア系複合酸化物が30g、Pt担持セリア系複合酸化物が60g、Pt担持 θ アルミナが70gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Ptが0.10g、Pdが0.30g、外側層において、Ptが0.50g、Rhが0.40gであった。

15 実施例RC－14

1) 内側層の形成

1)－1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンメトキシプロピレート	40.6g (0.100モル)
鉄メトキシプロピレート	30.7g (0.095モル)

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、ランタン含有 θ アルミナ（ランタン含有量4.0重量%）（製造例C 3）の粉末をトルエン200mLに均一に分散し、さらに丸底フラスコの均一

混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているランタン含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で 1 : 1 の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナの粉末に、Pt が 0.67 重量% 担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-8）の粉末、および、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたランタン含有 θ アルミナが 30 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 30 g、 θ アルミナが 80 g となるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

25 2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Pt が 0.27 重量% および Rh が 1.33 重量% 担持された $\text{Zr}_{0.50}\text{Ce}_{0.40}\text{La}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Oxide}$ からなる Pt-Rh 担持ジルコニ

ア系複合酸化物（製造例 A 3 - 1）の粉末、Pt が 0.33 重量% 担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 1 - 7）の粉末、および、Pt が 0.43 重量% および Rh が 0.21 重量% 担持された θ アルミナ からなる Pt - Rh 担持 θ アルミナ（製造例 C 8 - 5）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル/600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、Pt - Rh 担持ジルコニア系複合酸化物が 30 g、Pt 担持セリア系複合酸化物が 60 g、Pt - Rh 担持 θ アルミナ が 70 g となるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体 1 リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pt が 0.20 g、Pd が 0.33 g、外側層において、Pt が 0.58 g、Rh が 0.55 g であった。

実施例 RC - 15

1) 内側層の形成

1) - 1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

20	ランタンメトキシプロピレート	40.6 g (0.100 モル)
	鉄メトキシプロピレート	30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePd を含む均一混合溶液を調製した。

そして、バリウム含有 θ アルミナ（バリウム含有量 4.0 重量%）（製造

例C5)の粉末をトルエン200mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- 5 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているバリウム含有 θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているバリウム含有 θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持されたバリウム含有 θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とバリウム含有 θ アルミナとが、重量比で1:4の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

- 15 上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたバリウム含有 θ アルミナの粉末に、Ptが0.67重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-8）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/60
- 20 0セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持されたバリウム含有 θ アルミナが46g、Pt担持セリア系複合酸化物が45gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

25 2) 外側層の形成

2) - 1 ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンメトキシプロピレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄メトキシプロピレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した

- 5。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン 200 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 10 次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd 複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で

- 15 1 時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で 1 : 3 の割合となるように調製した。

- 20 2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記で得られたロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末に、Pt が 0.67 重量% 担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなる Pt 担持セリア系複合酸化物（製造例 B1-8）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えること

- 25 により、スラリーを調製した。このスラリーを、3 ミル / 600 セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、ロジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが 38

g、Pt担持セリア系複合酸化物が60gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各
5 金属の含有量は、内側層において、Ptが0.30g、Pdが0.20g、
外側層において、Ptが0.40g、Rhが0.20gであった。

実施例RC-16

1) 内側層の形成

1) -1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への
10 担持

ランタンメトキシプロピレート 40.6g (0.100モル)

鉄メトキシプロピレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200
mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した
15 。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)
をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合
アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200mLにといて、さらに丸底フ
ラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

20 次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。
そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを
得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに
25 移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で
1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなる
ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とランタン含有 θ アルミナとが、重量比で2 : 3の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末に、Ptが0.33重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-7）の粉末、および、 θ アルミナの粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが40g、Pt担持セリア系複合酸化物が30g、 θ アルミナが80gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層の形成

2) - 1 白金含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンメトキシプロピレート 38.6g (0.090モル)

カルシウムメトキシプロピレート 2.2g (0.010モル)

鉄メトキシプロピレート 29.1g (0.090モル)

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート3.93g (0.010モル)をトルエン40mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCaFePtを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 θ アルミナの粉末をトルエン200mLにといいて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaCaFePt 複合酸化物の結晶前組成物が分散している θ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している θ アルミナを、シャーレに移し、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650°C で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナとが、重量比で2:3の割合となるように調製した。

10 2) - 2 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

上記により得られた白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナの粉末に、Ptが0.75重量%およびRhが1.25重量%担持された $\text{Zr}_{0.70}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.03}\text{Oxide}$ からなるPt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物（製造例A12-1）の粉末、および、Ptが0.33重量%担持された $\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{Oxide}$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-7）の粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、白金含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された θ アルミナが3.2g、Pt-Rh担持ジルコニア系複合酸化物が40g、Pt担持セリア系複合酸化物が6.0gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、 100°C で乾燥後、 500°C で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

25 得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Ptが0.10g、Pdが0.35g、外側層において、Ptが0.60g、Rhが0.50gであった。

比較例 P X - 1

P d が 1. 6 3 重量%担持された γ アルミナからなる P d 担持 γ アルミナ（製造例 C 1 1 - 2）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 4 0 0 セル、 ϕ 8 0 mm \times 9 5 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、P d 担持 γ アルミナが 2 0 0 g となるように注入し、均一にコーティングし、1 0 0 $^{\circ}$ C で乾燥後、5 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する P d の含有量は、3. 2 6 g であった。

比較例 P X - 2

R h が 1. 5 8 重量%担持された γ アルミナからなる R h 担持 γ アルミナ（製造例 C 1 2）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 4 0 0 セル、 ϕ 8 0 mm \times 9 5 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、R h 担持 γ アルミナが 2 0 0 g となるように注入し、均一にコーティングし、1 0 0 $^{\circ}$ C で乾燥後、5 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体 1 リットルに対する R h の含有量は、3. 1 6 g であった。

比較例 P X - 3

P t が 2. 0 0 重量%および R h が 0. 2 0 重量%担持された γ アルミナからなる P t - R h 担持 γ アルミナ（製造例 C 1 3 - 2）の粉末に、P t が 0. 1 0 重量%担持された $C e_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなる P t 担持セリア系複合酸化物（製造例 B 3 - 3）の粉末を加えて、これに脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、6 ミル / 4 0 0 セル、 ϕ 8 0 mm \times 9 5 mm のコージェライト質のハニカム担体 1 リットルに対して、P t - R h 担持 γ アルミナが 1 0 0 g、P t 担持セリア系複合酸化物が 4 0 g となるように注入

し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は2.4g、Rhの含有量は0.20gであった。

5 比較例QX-5

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、1000mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。
10 。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52g (0.005モル)をトルエン100mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.70}Ce_{0.25}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例A13）の粉末をトルエン200mLに
15 、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系
20 複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.70}Ce_{0.25}La_{0.02}Y_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸
25 化物からなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で1:4の割合となるように調製した。

比較例 Q X - 6

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート 2.00 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A 10）の粉末をトルエン 100 mL にといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFeRh 複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 650℃で 1 時間熱処理することによって、 $La_{1.00}Fe_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.50}Ce_{0.40}La_{0.05}Y_{0.05}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物からなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 2 : 3 の割合となるように調製した。

比較例 Q X - 7

25 ランタンメトキシプロピレート 36.6 g (0.090 モル)

カルシウムメトキシプロピレート 2.2 g (0.010 モル)

鉄メトキシプロピレート 29.1 g (0.090 モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート 3.93 g (0.010 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaCaFePt を含む均一混合溶液を調製した。

そして、 $Zr_{0.70}Ce_{0.25}Pr_{0.02}Nd_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物（製造例 A14）の粉末をトルエン 100 mL にといで、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。
10 そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaCaFePt を含むペロブスカイト型複合酸化物の結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を得た。次いで、この結晶前組成物が分散しているジルコニア系複合酸化物を、シャーレに移し、60℃にて 2
15 4 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 800℃で 1 時間熱処理することによって、 $La_{0.90}Ca_{0.10}Fe_{0.90}Pt_{0.10}O_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された $Zr_{0.70}Ce_{0.25}Pr_{0.02}Nd_{0.03}Oxide$ からなるジルコニア系複合酸化物からなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

20 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニア系複合酸化物とが、重量比で 1 : 4 の割合となるように調製した。

比較例 QX-8

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100 モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095 モル)

25 上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル)

をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 γ アルミナの粉末をトルエン100 mLに於いて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

- 5 次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している γ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している γ アルミナを、シャーレに
10 移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された γ アルミナからなる排ガス浄化用触媒の粉末を得た。

- 15 なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と γ アルミナとが、重量比で1:4の割合となるように調製した。

比較例RX-9

- Pdが0.44重量%担持された γ アルミナからなるPd担持 γ アルミナ（製造例C11-3）の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/6
20 00セル、 $\phi 80\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pd担持 γ アルミナが150 gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPdの含有量は、0.66 gであった。

- 25 比較例RX-10

Ptが0.67重量%およびRhが0.42重量%担持された γ アルミナからなるPt-Rh担持 γ アルミナ（製造例C13-3）の粉末に、Ptが

0.67重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B3-4）の粉末を加えて、これに脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 80\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt-Rh担持 γ アルミナが150g、Pt担持セリア系複合酸化物が75gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対するPtの含有量は1.50g、Rhの含有量は0.63gであった。

比較例RX-11

Pdが1.10重量%担持された θ アルミナからなるPd担持 θ アルミナ（製造例C9-2）の粉末に、Ptが1.50重量%担持された $Ce_{0.60}Zr_{0.30}Y_{0.10}Oxide$ からなるPt担持セリア系複合酸化物（製造例B1-10）の粉末、および、Ptが1.50重量%およびRhが0.67重量%担持された θ アルミナからなるPt-Rh担持 θ アルミナ（製造例C8-7）の粉末を加え、脱イオン水に混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{mm} \times 104\text{mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pd担持 θ アルミナが30g、Pt担持セリア系複合酸化物が40g、Pt-Rh担持 θ アルミナが60gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、排ガス浄化用触媒を得た。得られた排ガス浄化用触媒のハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、Ptの含有量が1.50g、Pdの含有量が0.33g、Rhの含有量が0.40gであった。

比較例RX-12

1) 内側層の形成

Pdが3.30重量%担持された $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ からなるPd担持セリア系複合酸化物（製造例B4-1）の粉末、 γ アルミナの粉末、および、 $BaSO_4$ の粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pd担持セリア系複合酸化物が45g、 γ アルミナが50g、 $BaSO_4$ が20gとなるように注入し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Ptが2.00重量%およびRhが1.70重量%担持された $Ce_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ からなるPt-Rh担持セリア系複合酸化物（製造例B5-1）の粉末、 γ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt-Rh担持セリア系複合酸化物が75g、 γ アルミナが75gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、内側層において、Pdが1.50g、外側層において、Ptが1.50g、Rhが1.30gであった。

比較例RX-13

1) 内側層の形成

1) -1 パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物の耐熱性酸化物への担持

ランタンエトキシエチレート 40.6g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7g (0.095モル)

上記の成分を、1000 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合
5 アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

そして、 γ アルミナの粉末をトルエン200 mLにといて、さらに丸底フラスコの均一混合溶液を加えて、攪拌混合した。

次いで、この溶液に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

10 その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の結晶前組成物が分散している γ アルミナを得た。次いで、この結晶前組成物が分散している γ アルミナを、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて650℃で
15 1時間熱処理することによって、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物が担持された γ アルミナの粉末を得た。

なお、この粉末は、ペロブスカイト型複合酸化物と γ アルミナとが、重量比で1:1の割合となるように調製した。

1) - 2 内側層の製造

上記で得られたパラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された
20 γ アルミナの粉末に、 γ アルミナの粉末を加え、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、パラジウム含有ペロブスカイト型複合酸化物が担持された γ アルミナが60 g、 γ アルミナが30 gとなるように注入
25 し、均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、内側層を形成した。

2) 外側層および排ガス浄化用触媒の製造

Ptが2.00重量%およびRhが1.00重量%担持された $Ce_{0.30}Zr_{0.70}O_2$ からなるPt-Rh担持セリア系複合酸化物（製造例B5-2）の粉末、 γ アルミナの粉末に、脱イオン水を混合して、さらにアルミナゾルを加えることにより、スラリーを調製した。このスラリーを、3ミル/600セル、 $\phi 86\text{ mm} \times 104\text{ mm}$ のコージェライト質のハニカム担体1リットルに対して、Pt-Rh担持セリア系複合酸化物が50g、 γ アルミナが30gとなるように注入し、内側層の表面に均一にコーティングし、100℃で乾燥後、500℃で焼成することにより、外側層を形成し、これによって、排ガス浄化用触媒を得た。

- 10 得られた排ガス浄化用触媒において、ハニカム担体1リットルに対する各金属の含有量は、Ptが1.00g、Pdが0.66g、Rhが0.50gであった。

評価

試験例1

15 1) 耐久試験

V型8気筒排気量4Lのエンジンの両バンク各々に、表1に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒を、それぞれ装着し、触媒床内温度が900℃となる900秒で1サイクルの耐久パターンを、それぞれ、表1に示す時間繰り返した。

- 20 耐久パターンは0～870秒（870秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）である $A/F = 14.6$ （ $A/F = \text{air to fuel ratio} = \text{空燃比}$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.6 A/F$ ）の振幅を周波数0.6Hzで与え、870～900秒（30秒間）は各触媒の上流側から2次元空気を導入して、 $\lambda = 1.25$ となる条件にて強制酸化した。

25 2) 活性評価（CO、HC、NO_x浄化率）

$\phi 80 \times 95\text{ mm}$ の試験片（耐久後の各実施例および各比較例の排ガス浄化用触媒からサンプリングした試験片）を、表2に示すモデルガスを用いて

、スweep試験をすることにより、活性評価した。

スweep試験では、理論空燃比 ($\lambda = 1$) を中心として、 $\Delta \lambda = \pm 3.4\%$ ($A/F = \pm 0.5 A/F$) の振幅を、周波数 0.5 Hz で与え、各試験片の CO 、 HC 、 NO_x の浄化率を測定した。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側 (入口ガス) の温度を 400°C に保ち、流速は、表 1 に示す空間速度に設定した。その結果を表 1 に示す。

表1

実施例 比較例	組成	担持量 (g/L)			試験例1			
		Pt	Pd	Rh	耐久試験 繰り返し時間	活性評価(CO、HC、Nox浄化率)		
						空間速度	CO(%)	HC(%) NOx(%)
実施例 比較例 PA-1	La1.00Fe0.57Mn0.38Pd0.05O3(150g) + θ アルミナ(50g)(3:1)	—	3.26	—	100時間	SV35000	97.7	99.8 97.7
実施例 比較例 PA-2	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / θ アルミナ(3:1)(200g)	—	3.26	—	100時間	SV35000	98.0	99.8 97.8
実施例 比較例 PA-3	La1.00Fe0.57Mn0.38Rh0.05O3(150g) + θ アルミナ(50g)(3:1)	—	—	3.15	120時間	SV40000	93.9	94.7 94.4
実施例 比較例 PA-4	La0.80Pr0.20Fe0.75Ti0.20Rh0.05O3 / θ アルミナ(3:1)(200g)	—	—	3.16	120時間	SV40000	94.1	95.8 95.6
実施例 比較例 PA-5	Pt/La1.00Fe0.95Rh0.05O3(150g) + θ アルミナ(50g)(3:1)	1.50	—	3.15	120時間	SV40000	95.3	97.7 96.6
実施例 比較例 PA-6	La0.90Sr0.10Fe0.57Mn0.38Pt0.05O3(60g) + θ アルミナ(50g)	2.39	—	—	120時間	SV40000	85.2	88.7 85.4
実施例 比較例 PA-7	La0.95Ag0.05Al0.85Mn0.10Pt0.05O3(54g) / θ アルミナ(50g)	2.41	—	—	120時間	SV40000	87.1	89.2 85.2
実施例 比較例 PA-8	Nd0.80Ba0.10Mg0.10Al0.85Pt0.10Rh0.05O3(28g) + θ アルミナ(50g)	2.41	—	0.66	120時間	SV40000	93.2	93.7 91.8
実施例 比較例 PA-9	La0.90Sr0.10Fe0.57Mn0.38Pt0.05O3(60g) + La1.00Fe0.57Mn0.38Rh0.05O3(9g) + La- θ アルミナ(La:4%)(100g)	2.39	—	0.19	120時間	SV40000	94.1	92.3 91.4
実施例 比較例 PA-10	La1.00Fe0.95Pd0.05O3(138g) + La1.00Fe0.95Rh0.05O3(9g) + La- θ アルミナ(La:4%)(100g)	—	2.41	0.19	120時間	SV40000	94.4	93.2 95.1
実施例 比較例 PA-11	La1.00Fe0.95Pd0.05O3(92g) + La0.95Ag0.05Al0.85Mn0.10Pt0.05O3(11.2g) + Rh/Zr0.79Ce0.16La0.01Nd0.04Oxide(40g) + La- θ アルミナ(La:4%)(100g)	0.50	2.00	0.20	120時間	SV40000	95.1	94.2 93.4
比較例 PX-1	Pd/ γ アルミナ(200g)	—	3.26	—	100時間	SV35000	87.2	99.4 97.2
比較例 PX-2	Rh/ γ アルミナ(200g)	—	—	3.16	120時間	SV40000	85.2	83.6 84.3
比較例 PX-3	Pt-Rh/ γ アルミナ(100g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(40g)	2.40	—	0.20	120時間	SV40000	76.2	79.6 74.3

表 2

ガス	CO	H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂	NO _x	CO ₂
還元側 ($\lambda = 0.966$)	22000	7333	500	133	6700	1700	80000
理論空燃比 ($\lambda = 1.000$)	7000	2333	↑	↑	6700	↑	↑
酸化側 ($\lambda = 1.034$)	7000	2333	↑	↑	16700	↑	↑

試験例 2

1) 高温耐久処理 (R/L 1000℃)

- 5 上記により得られた表 3 に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒の粉末を、次の条件で高温耐久処理した。この高温耐久処理では、雰囲気温度を 1000℃ に設定し、不活性雰囲気 5 分、酸化雰囲気 10 分、不活性雰囲気 5 分、還元雰囲気 10 分の計 30 分を 1 サイクルとして、このサイクルを 10 サイクル合計 5 時間繰り返した。なお、高温水蒸気を含む下記の組成の
- 10 ガスを 300 L/hr の流量で供給することによって各雰囲気をつくり、また、各雰囲気における温度は、高温水蒸気によって 1000℃ に維持した。

不活性雰囲気ガス組成：8% CO₂、10% H₂O、Balance N₂

酸化雰囲気ガス組成：1% O₂、8% CO₂、10% H₂O、Balance N₂

- 15 還元雰囲気ガス組成：0.5% H₂、1.5% CO、8% CO₂、10% H₂O、Balance N₂

2) 高温耐久処理 (Air 1150℃)

上記により得られた表 3 に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒の粉末を、大気雰囲気 で高温耐久処理した。

20 3) 比表面積の測定

上記により得られた表 3 に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒の耐久処理前の比表面積と、上記の各高温耐久処理後の比表面積とを測定した。なお、比表面積の測定は、BET 法に従った。その結果を表 3 に示す。

表3

実施例 ・ 比較例	組成	試験例2				
		比表面積 (m ² /g)				
		高温耐久 処理前	耐久後 (1000°C)	耐久後 / 耐久前 (1000°C)(%)	耐久後 (1150°C)	耐久後 / 耐久前 (1150°C)(%)
実施例 QA-12	La1.00Fe0.90Pd0.10O3 + θ アルミナ (1:2)	70.2	62.1	88.5	38.1	54.3
実施例 QA-13	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / θ アルミナ (1:3)	75.2	66.2	88.0	40.2	53.5
実施例 QA-14	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / La-θ アルミナ (La:4%)(1:4)	87.5	82.5	94.3	62.2	71.1
実施例 QA-15	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / La-θ アルミナ (La:4%)(1:1)	51.2	46.1	90.0	35.3	68.9
実施例 QA-16	La1.00Fe0.57Mn0.38Rh0.05O3 / La-θ アルミナ (La:2%)(1:9)	96.4	91.3	94.7	71.9	74.6
実施例 QA-17	La1.00Fe0.95Rh0.05O3 / La-θ アルミナ (La:10%)(2:3)	63.2	57.3	90.7	43.8	69.3
実施例 QA-18	La0.95Ag0.05Fe0.57Mn0.38Pt0.05O3 / La-θ アルミナ (La:10%)(1:1)	51.1	47.2	92.4	35.5	69.5
実施例 QA-19	La0.90Ca0.10Fe0.90Pt0.10O3 / θ アルミナ (1:4)	85.4	77.0	90.2	58.3	68.3
比較例 QX-5	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / Zr0.70Ce0.25La0.02Y0.03Oxide (1:4)	50.1	42.3	84.4	5.3	10.6
比較例 QX-6	La1.00Fe0.95Rh0.05O3 / Zr0.50Ce0.40La0.05Y0.05Oxide (2:3)	25.2	16.0	63.5	3.4	13.5
比較例 QX-7	La0.90Ca0.10Fe0.90Pt0.10O3 / Zr0.70Ce0.25Pr0.02Nd0.03Oxide (1:4)	43.2	35.3	81.7	3.1	7.2
比較例 QX-8	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 / γ アルミナ (1:4)	140.6	101.4	72.1	43.2	30.7

試験例 3

1) 耐久試験

V型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの片バンクに、上記で得られた表 4 ~ 7 に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が表 4 ~ 7 に示す 1 0 5 0 °C または 1 1 0 0 °C となる 3 0 秒で 1 サイクルの耐久パターンを、表 4 ~ 7 に示す時間繰り返した後、空燃比 $A/F = 14.3$ 、9 0 0 °C で 2 時間アニーリングした。

耐久パターンは、0 ~ 5 秒 (5 秒間) は、フィードバック制御により、理論空燃比 ($A/F = 14.6$: ストイキ状態) で運転し、排ガス浄化用触媒の内部温度が 8 5 0 °C 付近となるようにした。5 ~ 3 0 秒 (2 5 秒間) は、フィードバック制御を解除した。5 ~ 7 秒 (2 秒間) は、燃料を過剰に噴射し、燃料リッチ ($A/F = 11.2$) な混合気をエンジンに供給した。7 ~ 2 8 秒 (2 1 秒間) は、エンジンに燃料を過剰に供給しつつ、排ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介して 2 次空気を吹き込んで、排ガス浄化用触媒の内部で過剰な燃料と 2 次空気を反応させて温度を上昇させた。この間の排ガス浄化用触媒中の排ガスの空燃比は、ストイキ状態よりもややリーン状態 ($A/F = 14.8$) とされており、触媒床内最高温度は、表 4 ~ 7 に示す 1 0 5 0 °C または 1 1 0 0 °C であった。2 8 ~ 3 0 秒 (2 秒間) は、エンジンに過剰燃料を供給せずに、排ガス浄化用触媒に 2 次空気を供給し、排ガスの状態をリーン状態とした。

排ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって測定した。燃料 (ガソリン) には、リン化合物を添加し、排ガス中に含まれるリン元素によって触媒が被毒されるようにした。リン化合物の添加量は、表 4 ~ 7 に示す耐久時間中に、リン元素に換算して 8 1 6 m g のリン元素が、排ガス浄化用触媒に付着するように設定した。

2) H C 5 0 % 浄化温度

実質的にストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給し、この混合

気の燃焼によって排出される排ガスの温度を30℃/分の割合で上昇させつつ、耐久後の表4～7に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒に供給した。

排ガス浄化用触媒には、空間速度(SV)を90000/時として排ガスを供給し、排ガス浄化用触媒で処理した排ガス中のHC濃度を測定した。このとき、排ガス中のHCが50%浄化されるときをHC50%浄化温度とした。その結果を表4～7に示す。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって実質的にストイキ状態とされているが、そのA/F値は 14.6 ± 1.0 となるように設定した。

10 3) CO-NO_xクロス点浄化率

混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつエンジンに供給し、これをエンジンで燃焼させたときの排ガスを、耐久後の表4および表6に示す実施例および比較例の排ガス浄化用触媒に供給した。そして、排ガス中のCOおよびNO_xが、排ガス浄化用触媒で浄化される割合をそれぞれ測定して、COおよびNO_xの浄化される割合が一致するときの浄化率を、CO-NO_xクロス点浄化率として測定した。その結果を表4および表6に示す。なお、この測定は、エンジンを実際に自動車に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で実施した。また、排ガス浄化用触媒に供給される排ガスは、その温度が460℃であり、その空間速度SVが90000/hに設定された。

表4

実施例 ・ 比較例	組成	担持量 (g/L)			試験例3		
		Pt	Pd	Rh	耐久試験 繰返し 時間	CO-NO _x (%)	耐久HC50% 浄化温度(°C) 1050°C
実施例 RA-20	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Y0.05Oxide (2:8) (150g) + θアルミナ(1:1)(150g)	—	0.66	—	48時間	72.0	400
実施例 RA-21	La1.00Fe0.57Mn0.38Pd0.05O3 /Zr0.50Ce0.40La0.05Nd0.05Oxide (2:8) (150g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (60g) + θアルミナ(90g)	0.15	0.66	—	48時間	76.3	402
実施例 RA-22	La1.00Fe0.57Mn0.38Pd0.05O3 /Zr0.65Ce0.30La0.02Y0.03Oxide (2:8) (150g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (70g) + Rh/θアルミナ(80g)	—	0.66	0.15	48時間	79.0	390
実施例 RA-23	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Zr0.70Ce0.20La0.05Y0.05Oxide (2:8) (150g) + Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (30g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (50g) + Pt-Rh/θアルミナ(60g)	0.30	0.66	0.15	48時間	81.0	378
実施例 RA-24	La0.90Ce0.10Fe0.90Rh0.10O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Y0.05Oxide (1:9) (150g) + θアルミナ(150g)	—	—	0.63	48時間	79.2	392
実施例 RA-25	La0.90Ce0.10Fe0.95Rh0.05O3 /La-θアルミナ(2:8) (La: 10%) (150g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (90g) + Pt-Rh/θアルミナ(60g)	0.30	—	0.69	48時間	91.1	368
実施例 RA-26	La1.00Fe0.95Rh0.05O3/SrZrO3 (2:8) (150g) + Pt-Rh/Zr0.79Ce0.16La0.01Nd0.04Oxide (60g) + Pt/Ce0.40Zr0.50Y0.10Oxide (30g) + Pt-Rh/θアルミナ(60g)	0.45	—	0.78	48時間	94.0	353
実施例 RA-27	La0.90Ca0.10Fe0.90Pt0.10O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Y0.05Oxide (1:9) (75g) + θアルミナ(150g)	0.59	—	—	60時間	71.2	413
実施例 RA-28	La0.90Ca0.10Fe0.95Pt0.05O3 /La-θアルミナ(La: 10%) (2:8) (75g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (90g) + Pt-Rh/θアルミナ(60g)	0.91	—	0.10	60時間	86.1	388
実施例 RA-29	La1.00Fe0.57Mn0.38Pd0.05O3 /Zr0.65Ce0.30La0.02Y0.03Oxide (2:8) (50g) + La0.90Ce0.10Fe0.95Rh0.05O3 /La-θアルミナ(La: 4%) (2:8) (50g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (60g) + θアルミナ(40g)	0.30	0.22	0.26	60時間	82.0	387
実施例 RA-29-1	Pd/La1.00Fe1.00O3 (30g) + Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (40g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (50g) + θアルミナ(50g)	0.58	0.66	0.12	60時間	83.2	385
比較例 RX-9	Pd/γアルミナ(150g)	—	0.66	—	48時間	60.3	445
比較例 RX-10	Pt-Rh/γアルミナ(150g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (75g)	1.50	—	0.63	48時間	71.3	420

表5

実施例	組成	担持量 (g/L)			試験例3		
		Pt	Pd	Rh	耐久試験 繰り返し時間	耐久HC50%浄化温度 1050°C	1100°C
実施例 RA-30	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θ アルミナ (La:4%) (1:1) (30g) + Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (80g) + Pt-Rh/θ アルミナ (70g)	1.50	0.33	0.40	40時間	—	392
					48時間	351	—
実施例 RA-31	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θ アルミナ (La:4%) (1:1) (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (80g) + Pt-Rh/γ アルミナ (70g)	1.50	0.33	0.40	40時間	—	423
					48時間	362	—
実施例 RA-32	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /α アルミナ (1:2) (45g) + Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (40g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (80g) + γ アルミナ (70g)	1.50	0.33	0.40	40時間	—	418
					48時間	365	—
比較例 RX-11	Pd/θ アルミナ (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (40g) + Pt-Rh/θ アルミナ (60g)	1.50	0.33	0.40	40時間	—	> 500
					48時間	395	—

表6

実施例	組成		担持量 (g/L)			試験例3		
	内側層	外側層				耐久試験 繰り返し時間	CO-NO _x (%)	耐久HC50% 浄化温度(°C) 1050°C
			Pt	Pd	Rh			
実施例 RC-1	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Zr0.65Ce0.30La0.02Y0.03Oxide (2:8)(75g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (50g) + θ アルミナ(70g)	Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (50g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + θ アルミナ(50g)	0.45	0.33	0.70	48時間	83.8	374
実施例 RC-2	La1.00Fe0.95Pd0.05O3/SrZrO3 (2:8)(75g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + θ アルミナ(70g) + BaSO4(20g)	Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (50g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + θ アルミナ(50g)	0.45	0.33	0.70	48時間	84.0	371
実施例 RC-3	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (50g) + θ アルミナ(90g) + BaSO4(20g)	Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide (50g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (40g) + θ アルミナ(50g)	0.5	0.66	0.70	48時間	84.8	360
実施例 RC-4	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Zr0.65Ce0.30La0.02Y0.03Oxide (2:8)(75g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (20g) + θ アルミナ(90g)	Pt-Rh/Zr0.80Ce0.15La0.02Nd0.03Oxide (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + Pt-Rh/θ アルミナ(70g)	0.78	0.33	0.55	48時間	87.3	358
実施例 RC-5	La1.00Fe0.96Pd0.04O3/θ アルミナ (2:8)(75g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (20g) + θ アルミナ(90g)	Rh/Zr0.80Ce0.15La0.02Nd0.03Oxide (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + Pt-Rh/θ アルミナ(70g)	0.70	0.26	0.40	48時間	85.2	362
実施例 RC-6	La1.00Fe0.95Pd0.05O3/θ アルミナ (50g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + BaSO4(20g)	La1.00Fe0.95Rh0.05O3/LaAlO3 (2:8)(95g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + θ アルミナ(30g)	0.40	0.80	0.40	48時間	96.6	337
実施例 RC-7	Pt/Ce0.40Zr0.50Y0.10Oxide (30g) + Pd/θ アルミナ(50g)	La0.90Sr0.10Fe0.90Pt0.05Rh0.05O3 /SrZrO3(2:8)(75g) + Pt-Rh/Zr0.79Ce0.16La0.01Nd0.04Oxide (60g)	0.74	0.20	0.40	60時間	90.8	371
実施例 RC-8	Pd/γ アルミナ(50g) + Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + BaSO4(20g)	La0.90Sr0.10Fe0.95Pt0.05O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Y0.05Oxide (2:8)(63g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + Pt-Rh/θ アルミナ(30g)	0.70	0.80	0.40	60時間	92.5	353
実施例 RC-9	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Zr0.65Ce0.30La0.02Y0.03Oxide (2:8)(50g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide (30g) + La-θ アルミナ(La:4%)(30g)	La1.00Fe0.38Al0.38Mn0.19Rh0.05O3 /SrZrO3(2:8)(50g) + Pt-Rh/La-θ アルミナ (La:4%)(60g)	0.75	0.22	0.32	60時間	90.6	353
実施例 RC-10	La1.00Fe0.96Pd0.04O3 /La-θ アルミナ(La:4%) (2:8)(75g) + La-θ アルミナ(La:4%) (90g)	La0.95Ag0.05Fe0.57Mn0.38Pt0.05O3 /Zr0.50Ce0.40La0.05Y0.05Oxide (2:8)(50g) + Rh/Zr0.79Ce0.16La0.01Nd0.04Oxide (30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g) + Pt-Rh/La-γ アルミナ(La:4%) (60g)	0.65	0.26	0.30	60時間	88.0	350
実施例 RC-11	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θ アルミナ(La:4%) (1:1)(24g) + La0.90Sr0.10Fe0.57Mn0.38Pt0.05O3 /La-θ アルミナ(La:4%)(1:1)(20g) + La-γ アルミナ(La:4%)(40g) + BaSO4(20g)	Pt/La1.00Fe0.76Mn0.19Rh0.05O3 /SrZrO3(1:2)(45g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(20g) + La-γ アルミナ(La:4%)(50g)	0.70	0.26	0.32	60時間	90.8	346
実施例 RC-12	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θ アルミナ(La:4%) (2:8)(60g) + La0.90Ca0.10Fe0.95Pt0.05O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Nd0.05Oxide (2:8)(30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(20g) + La-θ アルミナ(La:4%)(40g)	La1.00Al0.57Mn0.38Rh0.05O3 /La-θ アルミナ(La:4%)(1:2)(45g) + La0.90Ca0.10Fe0.95Pt0.05O3 /Zr0.60Ce0.30La0.05Nd0.05Oxide (2:8)(30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(40g) + La-θ アルミナ(La:4%)(30g)	0.78	0.26	0.34	60時間	91.3	342
比較例 RX-12	Pd/Ce0.80Zr0.20O2(45g) + γ アルミナ(50g) + BaSO4(20g)	Pt-Rh/Ce0.30Zr0.70O2(75g) + γ アルミナ(75g)	1.50	1.50	1.30	48時間	82.0	375

表7

実施例	組成		担持量 (g/L)			試験例3	
	内側層	外側層	(g/L)			耐久試験 繰返し時間	耐久HC50% 浄化温度(°C)
実施例 RC-13	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θアルミナ(La:4%)(1:1)(28g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g) + θアルミナ(70g)	Pt-Rh/Zr0.76Ce0.18La0.02Nd0.04Oxide(30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g) + Pt/θアルミナ(70g)	0.60	0.30	0.40	40時間	377
実施例 RC-14	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /La-θアルミナ(La:4%)(1:1)(30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(30g) + θアルミナ(80g)	Pt-Rh/Zr0.50Ce0.40La0.05Nd0.05Oxide(30g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g) + Pt-Rh/θアルミナ(70g)	0.78	0.33	0.55	40時間	368
実施例 RC-15	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /Ba-θアルミナ(Ba:4%)(1:4)(46g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(45g)	La1.00Fe0.95Rh0.05O3 /θアルミナ(1:3)(38g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g)	0.70	0.20	0.20	40時間	374
実施例 RC-16	La1.00Fe0.95Pd0.05O3 /θアルミナ(2:3)(40g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(30g) + θアルミナ(80g)	La0.90Ca0.10Fe0.90Pt0.10O3 /θアルミナ(2:3)(32g) + Pt-Rh/Zr0.70Ce0.25La0.02Nd0.03Oxide(40g) + Pt/Ce0.60Zr0.30Y0.10Oxide(60g)	0.70	0.35	0.50	40時間	363
比較例 RX-13	La1.00Fe0.95Pd0.05O3/γアルミナ(1:1)(60g) + γアルミナ(30g)	Pt-Rh/Ce0.30Zr0.70O2(50g) + γアルミナ(30g)	1.00	0.66	0.50	48時間	>500
							432

なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

5

産業上の利用可能性

本発明の排ガス浄化用触媒は、 900°C ～ 1000°C を超える高温雰囲気下においても、貴金属の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

10

請 求 の 範 囲

1. 貴金属と、ペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

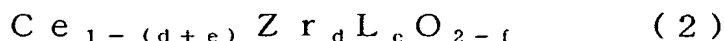
5 2. 貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と、 θ アルミナおよび／または α アルミナとを含んでいることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

3. 前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナに担持されていることを特徴とする、請求の範囲第2
10 項記載の排ガス浄化用触媒。

4. 前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物に担持されていることを特徴とする、請求の範
15 囲第2項記載の排ガス浄化用触媒。



(式中、Rはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、aが、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ のCeの原子割合を示し、bが、 $0 \leq b \leq 0.55$ のRの原子割合を示し、 $1-(a+b)$ が、 $0.35 \leq 1-(a+b) \leq 0.9$ のZrの原子割合を示し、cは、酸素欠陥量を示す。)
20



(式中、Lはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、dが、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ のZrの原子割合を示し、eが、 $0 \leq e \leq 0.2$ のLの原子割合を示し、 $1-(d+e)$ が、 $0.3 \leq 1-(d+e) \leq 0.8$ のCeの原子割合を示し、fは、酸素欠陥量を示す。)
25

5. 前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナ、または、前記貴金属を含有するペロブ

スカイト型複合酸化物が担持されている耐熱性酸化物は、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物の製造において、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物を結晶生成させる以前の結晶前組成物に、 θ アルミナおよび／または α アルミナ、または、耐熱性酸化物を配合することにより、得られることを特徴とする、請求の範囲第3項記載の排ガス浄化用触媒。

6. さらに、下記一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物、 θ アルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物が、混合されていることを特徴とする、請求の範囲第3項記載の排ガス浄化用触媒。



(式中、Rはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、aが、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ のCeの原子割合を示し、bが、 $0 \leq b \leq 0.55$ のRの原子割合を示し、 $1-(a+b)$ が、 $0.35 \leq 1-(a+b) \leq 0.9$ のZrの原子割合を示し、cは、酸素欠陥量を示す。)

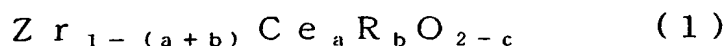


(式中、Lはアルカリ土類金属および／またはCeを除く希土類元素を示し、dが、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ のZrの原子割合を示し、eが、 $0 \leq e \leq 0.2$ のLの原子割合を示し、 $1-(d+e)$ が、 $0.3 \leq 1-(d+e) \leq 0.8$ のCeの原子割合を示し、fは、酸素欠陥量を示す。)

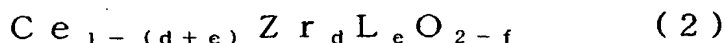
7. 前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、 θ アルミナおよび／または α アルミナと混合されていることを特徴とする、請求の範囲第2項記載の排ガス浄化用触媒。

8. さらに、下記一般式(1)で表されるジルコニア系複合酸化物、下記一般式(2)で表されるセリア系複合酸化物、 γ アルミナ、 SrZrO_3 および LaAlO_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物が、

混合されていることを特徴とする、請求項 7 に記載の排ガス浄化用触媒。

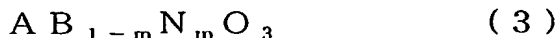


(式中、R はアルカリ土類金属および／または Ce を除く希土類元素を示し、a が、 $0.1 \leq a \leq 0.65$ の Ce の原子割合を示し、b が、 $0 \leq b \leq 0.55$ の R の原子割合を示し、 $1 - (a + b)$ が、 $0.35 \leq 1 - (a + b) \leq 0.9$ の Zr の原子割合を示し、c は、酸素欠陥量を示す。)



(式中、L はアルカリ土類金属および／または Ce を除く希土類元素を示し、d が、 $0.2 \leq d \leq 0.7$ の Zr の原子割合を示し、e が、 $0 \leq e \leq 0.2$ の L の原子割合を示し、 $1 - (d + e)$ が、 $0.3 \leq 1 - (d + e) \leq 0.8$ の Ce の原子割合を示し、f は、酸素欠陥量を示す。)

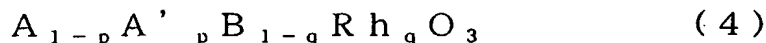
9. 前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が、一般式 (3) で表されることを特徴とする、請求の範囲第 2 項記載の排ガス浄化用触媒。



15 (式中、A は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、希土類元素および貴金属を除く遷移元素および A から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、N は、貴金属を示し、m は、 $0 < m < 0.5$ の数値範囲の N の原子割合を示す。)

10. 前記一般式 (3) 中の N が、Rh、Pd および Pt からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求の範囲第 9 項記載の排ガス浄化用触媒。

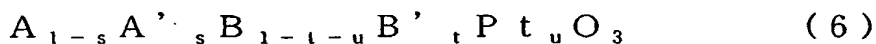
11. 前記一般式 (3) で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、下記一般式 (4) で表される Rh 含有ペロブスカイト型複合酸化物、下記一般式 (5) で表される Pd 含有ペロブスカイト型複合酸化物および下記一般式 (6) で表される Pt 含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求の範囲第 9 項記載の排ガス浄化用触媒。



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
A'は、Ceおよび/またはPrを示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ば
れる少なくとも1種の元素を示し、pは、 $0 \leq p < 0.5$ の数値範囲のA'
5 の原子割合を示し、qは、 $0 < q \leq 0.8$ の数値範囲のRhの原子割合を示
す。)



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、rは、
10 $0 < r < 0.5$ の数値範囲のPdの原子割合を示す。)



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、
A'は、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素
を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し
15 、B'は、Rh、Ruから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、sは、 $0 < s \leq 0.5$ の数値範囲のA'の原子割合を示し、tは、 $0 \leq t < 0.5$ の
数値範囲のB'の原子割合を示し、uは、 $0 < u \leq 0.5$ の数値範囲のPt
の原子割合を示す。)

12. θ アルミナおよび/または α アルミナが、下記一般式(7)で表され
20 ることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。



(式中、Dは、Laおよび/またはBaを示し、gは、 $0 \leq g \leq 0.5$ のD
の原子割合を示す。)

13. 前記ジルコニア系複合酸化物が、Ptおよび/またはRhが担持され
25 ているジルコニア系複合酸化物を含み、前記セリア系複合酸化物が、Ptが
担持されているセリア系複合酸化物を含み、前記 θ アルミナが、Ptおよび
/またはRhが担持されている θ アルミナを含み、前記 γ アルミナが、Pt

および／またはRhが担持されている γ アルミナを含んでいることを特徴とする、請求の範囲第6項記載の排ガス浄化用触媒。

14. 触媒担体上に担持されるコート層を有し、

5 前記コート層は、表面に形成される外側層と、その外側層の内側に形成される内側層とを含み、

前記外側層および／または前記内側層の、少なくとも同一の層に前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物と θ アルミナおよび／または α アルミナとが含まれていることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

10 15. 前記内側層に、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている θ アルミナおよび／または α アルミナが含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

15 16. 前記内側層に、前記貴金属を含有するペロブスカイト型複合酸化物が担持されている前記耐熱性酸化物が含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

17. 前記内側層に、前記Pd含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

18. 前記外側層に、前記Rh含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

20 19. 前記内側層および／または前記外側層に、前記Pt含有ペロブスカイト型複合酸化物が含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

25 20. 前記外側層に含まれる貴金属が、Rhおよび／またはPtであり、前記内側層に含まれる貴金属が、少なくともPdであることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

21. 前記内側層に、 θ アルミナおよびPtが担持されている前記セリア系複合酸化物が含まれており、

前記外側層に、P t および R h が担持されている前記ジルコニア系複合酸化物、P t が担持されている前記セリア系複合酸化物、および、P t および R h が担持されている θ アルミナからなる群から選ばれる少なくとも1種の耐熱性酸化物が含まれていることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の
5 排ガス浄化用触媒。

22. さらに、B a、C a、S r、M g、L a の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩および／または酢酸塩を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J23/89, B01J23/68, B01J23/58, B01D53/94

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 60-25544 A (トヨタ自動車株式会社) 1985. 02. 08, 請求項 (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 62-241552 A (キャタラー工業株式会社) 1987. 10. 22, 請求項 (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 2-265648 A (日産自動車株式会社) 1990. 10. 30, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-4,6-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 10. 03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 63-302950 A (日産自動車株式会社) 1988. 12. 09, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-3,5-7,9-13, 22
Y	J P 11-207183 A (ダイハツ工業株式会社) 1999. 08. 03, 請求項1, 請求項2 (ファミリーなし)	22